

1920.

No. 24.

GENERAL LIBRARY
MAR 5 1921
UNIV. OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. V. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 63. Heft 8.

DER GANZEN REIHE 368. BANDES 8. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRNENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Im Jahre 1920 erscheinen Bd. 61, 62 und 63 à 8 Hefte. Preis von Bd. 61 u. 62 je M 45.—. Bd. 63 M 60.—. Nach dem Ausland in der Währung des betr. Landes.

Ausgegeben am 10. Dezember 1920.

Inhalt.

	Seite
1. Fritz Weigert. Über die spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung. (Hierzu Tafel II).	681
2. E. Schweidler. Die Aufrechterhaltung der negativen Erdladung, das Grundproblem der luftelektrischen Forschung. (Bemerkungen zur gleichbetitelten Arbeit des Hrn. R. Seeliger.) .	726
3. Nikolaus Lyon und Fritz Wolfram. Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung	739
4. L. Vegard. Die Rolle des Kristallwassers und die Struktur der Alaune. (Antwort an Hrn. Cl. Schaefer u. Frl. M. Schubert) .	753
5. Ernst Rie. Verdampfung und Stabilisierung kleiner Quecksilberkugeln	759
6. F. Tuzek und W. Heuck. Methoden zur Beobachtung des Effektes des elektrischen Feldes auf Spektrallinien	766

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert **100 Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuszeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 63.

1. Über die spezifische Wirkung der polarisierten Strahlung¹⁾;

von Fritz Weigert.

(Hierzu Tafel II.)

I. Einleitung. — II. Methodisches. A. Belichtung. B. Plattenmaterial. C. Beobachtung. — III. Die Wirkung des zirkular polarisierten Lichtes. — IV. Longitudinal- und Transversaleffekt. A. Beobachtungen. B. Die Lage der optischen Achse. C. Transversaleffekt im natürlichen Licht. — V. Qualitative Beobachtung der spezifischen Wirkungen der Farben. — VI. Quantitative Meßmethoden. A. Dichroismus. B. Doppelbrechung. — VII. Quantitative Messung der spezifischen Wirkungen der Farben. A. Der Dichroismus. B. Die Doppelbrechung. C. Die Nachwirkungen im Dunkeln. — VIII. Die Farbenänderungen der belichteten Photochloride. A. Die Farbenanpassung der Photochloride. B. Der indirekte Effekt. C. Die anomalen Farben im Polarisationsmikroskop. — IX. Schluß. — X. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Im Sommer 1919 wurde in den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft ein bis jetzt unbekannter Effekt beschrieben, welchen linear polarisierte Strahlung in verschiedenen lichtempfindlichen Schichten hervorruft.²⁾ Die Schichten hatten durch die polarisierte Belichtung dauernd die Eigenschaften doppelbrechender Kristalle angenommen, sie zeigten Dichroismus und Anisotropie und zwar lagen die Auslöschungsrichtungen bei der Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols in den Schnittlinien, welche die Schwingungsebenen der elektrischen und magnetischen Vektors der erregenden linear polarisierten Strahlung mit der Ebene der lichtempfindlichen Schicht bildeten. Im folgenden sollen diese beiden ausgezeichneten Richtungen als die *e-Richtung* und die *m-Richtung* bezeichnet werden. Die Polarisationsebene der Strahlung hatte sich also in der *m-Richtung* dauernd in der Schicht ab-

1) Einige Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen wurden schon kurz in der Zeitschr. f. Physik 2. S. 1. 1920 mitgeteilt.

2) F. Weigert, Verh. 21. S. 479. 615. 623. 1919.

gebildet. Unter einer dauernden Wirkung, welche bei diesem „Photodichroismus“ und der „Photoanisotropie“ auftreten, soll im Gegensatz zu Momentaneffekten, welche in der Fluoreszenz und in gewissem Sinne auch in der Phosphoreszenz vorliegen, Nachwirkungen verstanden werden, deren Lebensdauer sich auf mindestens mehrere Tage beläuft. Dies gilt in erster Linie von der Photographie, so daß man in diesem Fall von einer Photographie der Polarisationssebene sprechen kann.

Die am leichtesten zu beobachtende Veränderung der Schichten ist eine verschiedene Veränderung der Lichtabsorption in der *e*- und *m*-Richtung, welche in der gewöhnlichen Ausdrucksweise als ein Dichroismus bezeichnet werden kann. Die Effekte sind bei genügend langer Einwirkung der polarisierten Strahlung recht bedeutend und lassen sich schon mit groben Hilfsmitteln nachweisen. In der Fig. 1 (Taf. II) sind vier kreisförmige belichtete Stellen photographisch wiedergegeben, welche mit natürlichem Licht aufgenommen (obere Reihe) keine besondere Merkmale zeigen, mit vertikaler und horizontaler Polarisationssebene durch ein Nicol photographiert aber sehr deutlich den beschriebenen Dichroismus erkennen lassen (mittlere und untere Reihe). Die genaue Besprechung der Figuren erfolgt S. 688. Schwächere Absorptionsveränderungen lassen sich nur durch andere Hilfsmittel erkennen, über die im Kapitel VI berichtet werden soll.

In den früheren Mitteilungen wurde nur die Beobachtung beschrieben, daß die Schicht dann heller aussah, wenn die Polarisationssebenen bei der Erregung der Schicht und bei der Betrachtung mit einem Nicol parallel waren oder wenn die Polarisationssebene des Betrachtungsnicols auch in der *m*-Richtung die Schicht schneidet. Die Fortführung der Versuche hat nun auch die Existenz eines inversen Effektes ergeben. Es soll deshalb im folgenden der schon bekannte Dichroismus als *positiv*, der inverse als *negativ* bezeichnet werden.

Wenn man die Intensität des in der *e*-Richtung schwingenden Strahles nach dem Passieren der absorbierenden erregten Schicht mit I_e , die der *m*-Richtung entsprechende mit I_m bezeichnet, soll als Maß für den Dichroismus D der dekadische Logarithmus des Verhältnisses

$$D = \log \frac{I_e}{I_m}$$

eingeführt werden, welcher positiv ist, wenn I_e größer als I_m ist, und im umgekehrten Fall negativ.¹⁾ Der Dichroismus 0,8 bedeutet also, daß die erregte Schicht beim Drehen des Beobachtungsnicols um 90° ihre Helligkeit wie 1 : 2 ändert. Solche starken Effekte sind mit Leichtigkeit zu erhalten.

In den folgenden Kapiteln sollen die Erscheinungen, welche an Photochloridschichten in Gelatine auftreten, eingehender beschrieben werden, weil dieses System etwas einfacher zu behandeln ist, als die Farbstoffschichten, über welche in einer weiteren Mitteilung berichtet wird.

II. Methodisches.

A. Belichtung.

Wie aus § 11 der zweiten Mitteilung hervorgeht, tritt die Anisotropie schon bei geringen Belichtungen auf, für deutliche Veränderungen sind jedoch ziemlich große Lichtintensitäten erforderlich. Da Sonnenlicht nicht immer zur Verfügung steht, und auch in bezug auf den Einfallswinkel und die Stärke zu variabel ist, verwendet man vorteilhaft eine gut regulierende Kohlenbogenlampe L (Fig. 2), deren Strahlen durch einen Glas- oder besser Quarzkondensor Q von ca. 8 cm Brennweite und

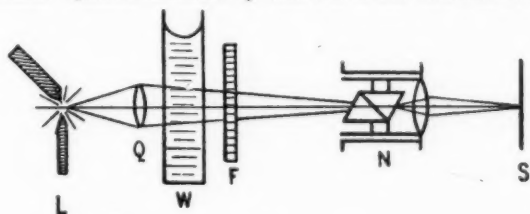


Fig. 2.

4 cm Durchmesser, nachdem sie ein dickes Wasserfilter W passiert haben, auf ein möglichst großes Nicolsches Prisma N konzentriert werden, das mit einer Glaslinse von ca. 10 cm Brennweite in einem Rohr gefaßt ist. Das System läßt sich in einem weiteren Rohr drehen, um den elektrischen Vektor in verschiedenen Richtungen einzustellen. Die im Strahlenweg hinter dem Nicol angebrachte Linse entwirft ein genügend gleichmäßig beleuchtetes Bild der Kondensorlinse auf der

1) Der logarithmische Wert steht in direkter Beziehung zu den veränderten Stoffmengen.

lichtempfindlichen Schicht *S*. Die Flächenhelligkeit läßt sich durch Veränderung der Größe des Kondensorbildes und durch Einsetzen anderer Linsen variieren. Als Farbenfilter *F*, welche hinter dem Wasserfilter eingeschaltet werden, können beliebige Farblösungen, Gelatinefilter und Farbgläser verwendet werden.

Das Bild des Kondensors auf der lichtempfindlichen Schicht ist ziemlich scharf, es empfiehlt sich jedoch, um gute Kontraste zu erhalten, die lichtempfindliche Platte, welche normal zu dem Strahlengang aufgestellt ist, mit einer schwarzen Papierblende zu bedecken.

Vorteilhaft konnten die Beobachtungen des § 10 der zweiten Mitteilung bei der weiteren Untersuchung verwertet werden, nach denen bei Einschaltung einer $\frac{1}{2}$ λ -Glimmerplatte in Diagonalstellung der Effekt auf der Schicht so ist, als ob die Ebene des polarisierten Lichtes um 90° gedreht ist. Man kann so die dichroitischen Kontraste erhöhen, wenn man eine auf das verwendete Farbfiler abgestimmte $\frac{1}{2}$ λ -Glimmerplatte durch Spaltung herstellt und durch einen scharfen Schnitt teilt. Die beiden Teile wurden dann so zwischen Glasplatten eingekittet, daß ihre Hauptschwingungsrichtungen einen Winkel von 45° bildeten, und die Kanten möglichst scharf aneinander grenzten (Fig. 3). Die Kante ging als Durchmesser durch eine

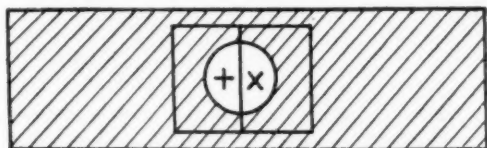


Fig. 3.

kreisrunde Blende von 8 mm Durchmesser. Beim Auflegen dieses Systemes auf die lichtempfindliche Schicht und Belichten mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor in einer Hauptrichtung der Glimmerplatten lag, erhielt man dicht nebeneinander zwei halbkreisförmige Felder, deren Erregungsvektor um 90° gegeneinander gedreht war. Die Anordnung dieses Glimmersystems geht aus Fig. 3 hervor. In der Fig. 1 der Tafel ist Feld 1 mit demselben, Feld 2 und 3 ohne Glimmer mit senkrechter und horizontaler Richtung des elektrischen Vektors der erregenden Strahlung erregt. Bei

Feld 4 endlich wurde über die Photochloridschicht ein Quarzkeil gelegt, dessen optische Achse unter 45° zur Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung lag (vgl. § 10 der zweiten Mitteilung). Die so in verschiedener Weise erregte Schicht wurde mit gelbrotem Licht auf eine sensibilisierte Trockenplatte kopiert (vgl. S. 697). Die in den drei Reihen untereinander liegenden Felder sind immer dieselben, doch wurde die oberste mit natürlichem Licht, die zweite mit senkrechtem, und die dritte mit horizontalem Lichtvektor kopiert. Man erkennt ohne weiteres den sehr deutlichen Dichroismus, und daß beim Wechsel der Schwingungsrichtung die hellen und dunklen Felder ihre Stellung vertauschen. Dasselbe gilt für die Streifen hinter dem Quarzkeil, welche photographisch die Stellen angeben, an denen der Gangunterschied der interferierenden Strahlen $n\pi/2$ und $n\pi$ beträgt.

B. Plattenmaterial.

Zur Präparierung der Photochloridplatten hat sich u. a. die Vorschrift von Valenta¹⁾ bewährt.

Es werden 3 Lösungen angesetzt:

- A. 3,2 g Silbernitrat; 0,8 g Citronensäure; 16 ccm Wasser.
- B. 9,6 g Gelatine; 0,28 g Ammoniumchlorid; 70 ccm Wasser.
- C. 0,28 g Weinsäure, 0,14 g Natriumbicarbonat; 0,18 g Alaun; 14 ccm Wasser.

Zuerst wird B. und C. bei 50° gemischt, dann A. langsam eingerührt. Je schneller man die Platten nach dem Mischen gießt, um so durchsichtiger bleiben sie, was für die Bestrahlung mit polarisiertem Licht von Vorteil ist. Man breitet auf einer etwas angewärmten nivellierten 9×12 Platte möglichst schnell 2–5 ccm der Emulsion aus oder übergießt sie in freier Hand und läßt den Überschuß ablaufen. Die Präparation der ziemlich unempfindlichen Schichten kann bei gewöhnlicher künstlicher Beleuchtung geschehen. Nach dem Trocknen in senkrechter Stellung läßt man die Platten bei Tageslicht oder Bogenlicht bis zu dem gewünschten Grade anlaufen, eventuell hinter einem Blaufilter. Zur Wiedergabe des Spektrums (vgl. § 9 der zweiten Mitteilung, a. a. O.) ist ein ganz heller rosenroter Ton geeignet.

Es empfiehlt sich, nach dem Anlaufen die Platten gründlich auszuwässern (bis das verwendete Leitungswasser nicht mehr durch Chlorsilber getrübt wird). Die so behandelten

1) Vgl. Eder, Handb. d. Photogr. IV. S. 165.

Platten sind nach dem Trocknen gegen kurzwelliges Licht viel unempfindlicher geworden.¹⁾

C. Beobachtung.

Die Beobachtung der belichteten Stellen kann durch Drehen eines Nicols vor dem Auge geschehen. Besonders bei Verwendung der $\frac{1}{2}\lambda$ -Glimmerdoppelplatte während der Erregung erkennt man den Dichroismus leicht, wenn er einen gewissen Grad überschritten hat.²⁾ Bedeutend feiner lassen sich aber die Beobachtungen im Polarisationsmikroskop in parallelem Licht anstellen. Bei den auf die beschriebene Weise präparierten Schichten waren nämlich in Diagonalstellung der *e*- und *m*-Richtung zu den gekreuzten Nicols ähnliche anomale Farbenerscheinungen zu beobachten, wie sie im § 11 der zweiten Mitteilung für die Farbstoffschichten beschrieben waren. Wie im Kapitel VIII C ausgeführt wird, sind sie durch den Dichroismus hervorgerufen und bilden ein sehr empfindliches qualitatives Anzeichen dafür. Bei den dicht nebeneinander liegenden Feldern, deren *z*-Richtungen um 90° verdreht sind, sind besonders bei heller Beleuchtung die Farbkontraste recht auffallend.

III. Über die Wirkung zirkular polarisierten Lichtes.

Die Wirkung zirkularpolarisierten Lichtes auf die lichtempfindlichen Schichten läßt sich am besten mit einem $\frac{1}{4}\lambda$ -Glimmer-Doppelpättchen untersuchen, welches ebenso wie das in Fig. 2 abgebildete $\frac{1}{2}\lambda$ -Glimmersystem angeordnet ist. Wenn eine Hauptrichtung der einen Plättchenhälfte mit der Schwingungsrichtung des erregenden linear polarisierten Lichtes parallel ist, trifft die Schicht hinter dieser Hälfte linear polarisiertes Licht, hinter der anderen zirkular polarisiertes. Die Energie des Lichtes hinter den beiden Hälften ist aber dieselbe, da sie aus demselben Plättchen geschnitten wurden und daher keine merklichen Absorptionsunterschiede zeigten.

1) Vor dem Auswaschen enthielt die Schicht überschüssiges Silbernitrat und Reduktionsmittel, wodurch im Licht eine starke Silberabscheidung stattfindet, die durch das Auswaschen vermieden wird.

2) Eine hinter dem $\frac{1}{4}\lambda$ -Glimmer-Doppelsystem erregte Schicht ist durch eine Art Halbschattenwirkung geeignet, die unbekannte Schwingungsrichtung linear polarisierten Lichtes bequem und schnell aufzufinden. Über die Verwendungsmöglichkeit für meteorologische Zwecke soll an anderer Stelle berichtet werden.

Falls die Glimmerplatte gut auf die Farbe des erregenden roten Lichtes abgestimmt war, was natürlich streng nur für eine Wellenlänge gilt, verhielten sich die betreffenden Stellen ebenso, als wenn sie mit natürlichem Licht bestrahlt waren. Der Dichroismus, mit einem Nicol beobachtet, war unmerklich und auch im Polarisationsmikroskop war er nur sehr schwach zu erkennen, was wohl durch die Unvollkommenheit des $\frac{1}{4}\lambda$ -Plättchens bedingt ist. Dies konnte sowohl an den Chlorsilberschichten als auch an den Farbstoffkollodiumplatten beobachtet werden.

Sehr interessant war es aber, daß auch der im § 12 der zweiten Mitteilung beschriebene Effekt des natürlichen Lichtes auftrat, und zwar erschien die mit zirkular polarisiertem Licht erregte Hälfte auch ohne Nicol deutlich heller in einer anderen Farbennuance als die mit linear polarisiertem Licht bestrahlte. Der Unterschied ist erheblich leichter zu beobachten, als bei der früher beschriebenen Versuchsanordnung, weil die beiden Felder unmittelbar aneinander grenzen.

Die immerhin noch vorhandene Möglichkeit, daß vielleicht dadurch eine Täuschung vorhanden sein kann, daß die eine Hälfte der Doppelplatte etwas stärker absorbiert als die andere, wurde trotz ihrer Unwahrscheinlichkeit (beide Hälften entstammten derselben Platte) noch auf folgende Weise ausgeschaltet. Durch Drehen des Nicols um 45° bei unveränderter Stellung der Doppelplatte wurden die linear und zirkular belichteten Hälften miteinander vertauscht. Dabei wechselte auch die hellere Hälfte ihren Platz. Dies wäre natürlich bei einer ungleichen Färbung nicht der Fall.

Ob bei der Belichtung mit zirkular polarisiertem Licht eine geringe Veränderung der optischen Drehung der Schicht eintritt, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, weil die optische Aktivität der festen Gelatine derartig inkonstant ist, daß diese Ermittlungen einer späteren Präzisionsuntersuchung vorbehalten bleiben müssen.¹⁾

1) Die Analyse des durch die zirkular polarisiert belichteten Stelle hindurchgegangenen Lichtes mit einem $\frac{1}{4}\lambda$ -Plättchen ergab keinen Unterschied von natürlichem Licht. Beim Drehen eines Analysators wurden keine Helligkeitsschwankungen wahrgenommen. Von vornherein war es nicht unmöglich, daß die mit zirkular polarisiertem Licht bestrahlte Stelle eintretendes natürliches Licht teilweise in zirkular polarisiertes verwandeln könnte, wie es für das linear polarisierte der Fall ist.

Vorläufig kann man mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß zirkular polarisiertes Licht auf die lichtempfindlichen Systeme, welche den neuen Effekt zeigen, ebenso wirkt wie natürliches. Hierdurch ist die experimentelle Untersuchung des indirekten Nachweises für die spezifische Wirkung der polarisierten Bestrahlung, auf dessen Wichtigkeit im § 13 der zweiten Mitteilung hingewiesen wurde, sehr erleichtert, da man einfach durch Drehen einer $\frac{1}{4}\lambda$ -Platte um 45° linear polarisiertes Licht in scheinbar natürliches von genau derselben Intensität umwandeln kann. Dies ist sonst nur durch drehende Polarisatoren oder diffuse Zerstreuung zu erreichen. Besonders im letzten Fall werden aber gleichzeitig die Intensitätsverhältnisse in unübersichtlicher Weise geändert.

Die Untersuchung der Photochloridschichten mit dieser Methode zeigte übrigens, daß schon bei den kürzesten Belichtungen, wenn überhaupt eine Farbänderung der Schicht eintritt, der indirekte Effekt vorhanden ist, der sich nach den oberflächlichen Schätzungen mit zunehmender Belichtungszeit nicht merklich verändert. Falls, wie im § 12 der zweiten Mitteilung vermutet wurde, Verarmungsvorgänge diese Erscheinung verursachen, müssen sie schon im Beginn der Belichtung einsetzen. Eine Deutung für die verschiedenen Farbtönen wird im Kapitel VIII, B gegeben werden.

IV. Longitudinal- und Transversaleffekt.

Alle in den früheren Paragraphen beschriebenen Erscheinungen wurden auf den Schichten in derselben Richtung beobachtet, in welcher die Strahlung bei der Erregung aufgefallen war. Man kann hier von einem *Longitudinaleffekt* sprechen. Zur näheren Kenntnis des neuen Effektes war es aber auch wichtig, ihn in einer zur Erregungsstrahlung senkrechten Richtung zu untersuchen. Es ist dies ein *Transversaleffekt*.

A. Beobachtungen.

Um den Transversaleffekt in reiner Form kennen zu lernen, muß eine lichtempfindliche Schicht von solcher Dicke vorhanden sein, daß Strahlung in merklichem Betrag in Richtung der Schichtebene eindringen kann, deren Wirkung dann senkrecht zur Schicht beobachtet werden muß. Dies ist unter Benutzung der am Schluß des § 3 der ersten Mitteilung er-

wählten Beobachtung zu erreichen, daß auch feuchte Photochloridschichten den spezifischen Effekt der polarisierten Strahlung zeigen.

Die Ausführung des Versuches geschieht am einfachsten in einer kleinen aus Glasstreifen zusammengekitteten Küvette, deren Form aus den Figg. 4 u. 5 ersichtlich ist, welche die Kü-

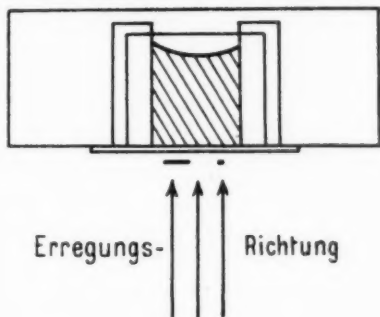


Fig. 4.

vette von der Schichtebene und Schichtkante darstellen. Auf eine Glasplatte werden zwei Glasstreifen von ca. 1,5 mm Dicke aufgeklebt, so daß zwischen ihnen eine 1 cm breite Rinne bleibt.

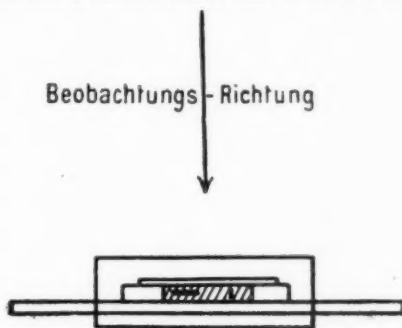


Fig. 5.

Die Schmalseite dieser Rinne wird durch einen Deckglasstreifen mit etwas Klebwachs verschlossen, und dann die Rinne mit einer Photochloridemulsion ausgegossen, die aus einer schwach angelaufenen und ausgewässerten Photochloridplatte durch

Abziehen der Schicht und Umschmelzen hergestellt war. Vor dem Erstarren wird die Rinne mit einem Deckglas bedeckt, so daß eine gleichmäßige feuchte Schicht von 1,5 mm Dicke entstand, die allerdings ziemlich dunkel gefärbt, aber doch noch für helles Licht durchscheinend war. Das Deckglas an der Schmalseite wurde mit schwarzem Papier so weit abgedeckt, daß die Strahlung nur durch einen schmalen Spalt direkt in die Schicht eindringen konnte. Vor diesem Spalt war eine $\frac{1}{2}$ λ-Glimmer-Doppelplatte für Rot befestigt. (Nicht in den Figuren gezeichnet.) Die Stellung des Glimmersystemes war so, daß der elektrische Vektor der in die Schicht von der Seite eindringenden Strahlung teils in der Schicht, teils senkrecht zu ihr orientiert war. Das Bild der Kondensorlinse *Q* (Fig. 2) wurde auf der Glimmerplatte entworfen. Die Strahlung wurde durch eine mit Filterrot gefärbte Gelatineplatte filtriert. In der Fig. 4 ist die Schicht in der Papierebene angenommen. Die Strahlung tritt in Richtung der Pfeile in die Kante der feuchten Schicht ein. Der elektrische Vektor schwingt links in der Schicht, rechts senkrecht zu ihr.

Nach einer Exposition von 5 Minuten war die Schicht an der Eintrittsstelle der Strahlung etwa 2 mm weit deutlich aufgehellt, doch war die Hälfte, bei welcher der elektrische Vektor in der Schichtebene lag, etwas heller als die andere. Im Polarisationsmikroskop zeigte nur die erste deutlichen Dichroismus mit den bekannten Farbeffekten, während die zweite, bei welcher der elektrische Vektor senkrecht zur Schicht orientiert war, praktisch keine Aufhellung zeigte. Mit einem Nicol erschien die anisotrope Hälfte dann heller, wenn der elektrische Vektor bei der Beobachtung parallel mit dem Erregungsvektor orientiert war (Positives Dichroismus).

Dasselbe Resultat wurde auch noch auf eine andere Weise erhalten. Ein Glaswürfel von 2 cm Kantenlänge wurde durch einen Tropfen Zedernöl in optischen Kontakt mit der Schicht einer Photochloridgelatineplatte gebracht und polarisierte Strahlung möglichst streifend auf die Schicht geleitet. Eine Aufhellung fand in allen Fällen statt, die Schicht war aber nur dann anisotrop, wenn der elektrische Vektor eine Komponente in der Schichtebene hatte.

Auch die Farbstoffkollodiumschichten, deren Eignung für den Effekt im § 6 der ersten Mitteilung beschrieben wurde,

verhielten sich analog. Da aber die feuchten Farbstoffkollodiumlösungen nur sehr schwach den Effekt zeigen, konnte nur die Methode des streifenden Lichteinfalls zur Anwendung kommen. Hier wurden die Farbstoffschichten direkt auf eine Würfelfläche gegossen. Auch in diesem Fall konnte die Anisotropie im Polarisationsmikroskop nur dann beobachtet werden, wenn der elektrische Vektor eine Komponente in der Schichtebene hatte.

Bei der intensiven seitlichen Bestrahlung zeigten sowohl die Photochloridschichten als auch die Farbstoffschichten im roten Licht sehr deutlich das Tyndallphänomen. Da das Tyndalllicht vorwiegend senkrecht zur Strahlenrichtung polarisiert ist, kann nur dann abgebeugte polarisierte Strahlung die Schicht durchsetzen, wenn der elektrische Vektor der einfallenden Strahlung in der Schichtebene liegt. Die Schicht wird also durch das Tyndalllicht senkrecht mit polarisiertem Licht bestrahlt und die beobachteten Effekte ließen sich durch diesen sekundären Vorgang erklären. Daß tatsächlich das Tyndalllicht allein genügt, um einer Photochloridschicht anisotrope Eigenschaften zu erteilen, konnte dadurch gezeigt werden, daß eine zweite Platte über die seitlich bestrahlte feuchte Schicht gelegt wurde. Sie zeigte sehr schwach die typischen Farbererscheinungen.

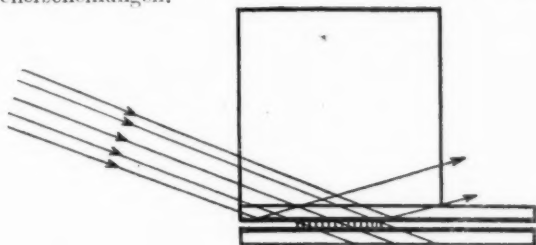


Fig. 6.

Um aber nachzuweisen, daß dieser sekundäre Effekt gegen die Hauptwirkung, welche durch die eintretende Strahlung direkt ausgeübt wird, zu vernachlässigen ist, wurde folgender Versuch angestellt, der in der Fig. 6 skizziert ist. Mit einem Glaswürfel wurde die *Glasseite* einer Photochloridplatte in optischen Kontakt gebracht und ein anderes Stück derselben Platte Schicht auf Schicht mit der ersten Platte in Berührung

gebracht. Nur an einer Stelle wurde aber durch einen kleinen Tropfen Zedernöl für optischen Kontakt zwischen den beiden Schichten gesorgt, während sie an den anderen Stellen durch eine dünne Luftschicht getrennt waren. Wie aus der Figur hervorgeht, kann nur an der Stelle des optischen Kontaktes die streifende einfallende Strahlung von der oberen Schicht in die untere eindringen, während sie an den anderen Stellen total reflektiert wird und die obere Schicht zweimal passiert. An diesen Stellen erhält die untere Schicht nur indirektes Tyndallicht. Wenn man das System 10 Minuten mit polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor in der Schichtebene liegt, bestrahlt, ist die ganze untere Platte anisotrop geworden, aber unter dem Öltropfen ungleich stärker als unter der Luftschicht. Das Tyndallicht kann also den beobachteten Effekt nur zum kleinen Teil verursachen, und wir haben es mit einer direkten Wirkung der seitlich einfallenden Strahlung zu tun.

B. Die Lage der optischen Achse.

Alle hier angeführten Versuche führen übereinstimmend zu einem Resultat, das sich am reinsten aus dem Versuch mit der dicken feuchten Schicht ergibt:

Durch die Wirkung des linear polarisierten Lichtes werden die Stoffe, welche den neuen Effekt zeigen, optisch einachsig, und zwar liegt die optische Achse in der Richtung des elektrischen Vektors. Der ordentliche Strahl schwingt dann in der Richtung des magnetischen Vektors der erregenden Strahlung (m-Richtung) und der außerordentliche in der Richtung des elektrischen Vektors (e-Richtung).

Dieses einfache Resultat ist aber auch bei den feuchten Schichten nur von kurzer Dauer, denn schon nach wenigen Minuten entstehen in der Gallerte Spannungen, wodurch sich über die Photoanisotropie eine neue überlagert, welche die einfachen Verhältnisse verwischt. In festen Schichten von Gelatine und Kollodium entstehen daher durch die polarisierte Bestrahlung überhaupt keine optisch einachsigen Systeme, da die gespannten Schichten schon von vornherein eine optische Achse in der Schichtnormale besitzen. Durch Belichtung mit linear polarisiertem Licht senkrecht zur Schichtebene entstehen also optisch zweiachsige Gebilde und es ist sogar zu erwarten, daß sie recht verwickelte optische Eigen-

schaften besitzen. So wird z. B., da durch die Lichtabsorption die Wirkung der Strahlung von Schicht zu Schicht geringer wird, der Winkel der optischen Achsen in allen Schichten ein anderer sein, und da, wie wir im Kap. VII B sehen werden, auch der Charakter der Doppelbrechung für die verschiedenen Farben mit der Belichtungsintensität sein Vorzeichen wechseln kann, so kann auch in einer bestimmten Tiefe der Schicht die Achsenebene sich um 90° drehen. Da nun die Beobachtung dieser Verhältnisse nur durch die ganze Schicht hindurch möglich ist, müssen sich die verschiedenen Werte in unentwirrbarer Weise überlagern. Man kann aber die Verhältnisse vereinfachen, indem man immer senkrecht zur Schicht erregt und beobachtet, da die optische Achse der natürlichen Anisotropie der gespannten Schichten in dieser Richtung liegt. Es wird also nur die Projektion der neuen optischen Veränderungen, in die Schichtebene, untersucht.

C. Transversaleffekt im natürlichen Licht.

Die Beobachtungen beim Transversaleffekt lassen unmittelbar voraussehen, daß durch seitliche oder streifende Bestrahlung einer lichtempfindlichen Schicht mit natürlichem Licht diese anisotrope Eigenschaften erhalten muß, da die in allen Ebenen um die Strahlenrichtung schwingenden elektrischen Vektoren bei ihrer Projektion in die Schichtebene eine Ellipse ergeben, deren große Achse senkrecht zur Strahlenrichtung liegt. Der Versuch ergab in der Tat, daß in diesem Fall die Schicht deutlich anisotrop war, und daß die optische Achse in der Schichtebene senkrecht zur Strahlenrichtung liegt.¹⁾

Die bei der Transversalbeobachtung auftretenden Erscheinungen zeigen, daß der neue Effekt analog verläuft, wie drei andere Wirkungen der Strahlung. Es sind dies: das Tyndallphänomen, die Resonanzstrahlung und der selektive Photoeffekt. Im ersten Fall hat die Strahlung des abgelenkten Lichtes, im zweiten das Fluoreszenzlicht vorwiegend dieselbe Schwingungsrichtung wie die erregende Strahlung. Beim selektiven Photoeffekt fällt die Richtung der aus der Metalloberfläche ausgeschleuderten Elektronen mit der Richtung des

1) Man ist also imstande, mit natürlichem Licht Schichten mit bleibenden polarisierenden Eigenschaften herzustellen.

elektrischen Vektors zusammen. Bei dem neuen Effekt erteilt die polarisierte Strahlung der lichtempfindlichen Schicht dauernd neue Eigenschaften, deren bevorzugte Richtung in der Richtung des elektrischen Vektors liegt.

Bei Erregung mit natürlichem Licht ergeben sich in allen diesen Fällen gerichtete Wirkungen. Das Tyndalllicht ist teilweise senkrecht zur Einfalls- und Beobachtungsrichtung polarisiert. Für die Resonanzstrahlung gilt unter geeigneten Bedingungen dasselbe, und bei dem neuen Effekt entsteht eine optische Achse in derselben Richtung. Die Tatsache, daß in natürlichem Licht der selektive Photoeffekt nur bei schiefem Lichteinfall auftritt, spricht in demselben Sinne.

Rein phänomenologisch muß man daher sagen, daß in allen diesen Fällen innerhalb des absorbierenden Systemes elektrische Ladungen sich in der Richtung des elektrischen Vektors bewegen, welche beim Tyndalleffekt selbst zu Emissionszentren werden, bei der Resonanzstrahlung andere Zentren in ihrer Richtung zur Emission veranlassen, beim Photoeffekt eine Elektronenemission in dieser Richtung bewirken und endlich bei dem neuen Effekt die Objekte in dieser Richtung bevorzugt beeinflussen. Ich habe diese Beeinflussung bisher als eine mechanische aufgefaßt, und muß auch jetzt, wo ein sehr großes neues experimentelles Material vorliegt, an einer photokinetischen Deutung der Erscheinungen unbedingt festhalten. Besonders die neuen Beobachtungen über den inversen Effekt über den quantitativen Verlauf des Dichroismus und der Doppelbrechung, und auch die in einer folgenden Mitteilung zu beschreibenden Erscheinungen an den Farbstoffschichten lassen sich nicht mehr auf andere Weise deuten.

In einem mehr nebensächlichen Punkt sehe ich mich aber veranlaßt, meine früheren Vermutungen auf Grund der Ergebnisse beim Transversaleffekt zu revidieren. Sowohl am Schluß des § 8 der ersten Mitteilung, als auch im § 16 der dritten Mitteilung sprach ich die Vermutung aus, daß die elektrisch vermittelten mechanischen Verschiebungen *senkrecht zur Schwingungsebene* des elektrischen Vektors stattfinden. Diese wäre dann eine Symmetrieebene und die optische Achse der anisotropen Gebilde müßte demnach senkrecht zu dieser Ebene angenommen werden. Dies schien mir auf Grund der Bohrschen Anschauungen über die Absorption wahrscheinlich. Ein

linearer Polarisisationseffekt war dann bei Beobachtung von der Kante der Schwingungsbahnen zu erwarten, während senkrecht zu den Kreisbahnen die Effekte des zirkular polarisierten Lichtes auftreten müßten, die nach dem Vorhergehenden nicht von denen des natürlichen zu unterscheiden sind.¹⁾ Bei seitlicher Belichtung der lichtempfindlichen Schichten hätte dann Anisotropie auftreten müssen, wenn der elektrische Vektor der erregenden Strahlung senkrecht zur Schichtebene orientiert war, und Isotropie, wenn er in der Schichtebene lag.

Der Versuch hat im entgegengesetzten Sinne entschieden. Nicht die Schwingungsebene des elektrischen Vektors ist die Symmetrieebene der neu entstehenden anisotropen Gebilde, sondern die Schwingungsrichtung desselben wird als optische Achse abgebildet. Es entspricht dies den klassischen Anschauungen über die Absorption. Über die Möglichkeit der Deutung dieses Befundes mit den Bohrschen Quantenvorstellungen müssen weitere Versuche entscheiden.

V. Qualitative Beobachtung der spezifischen Wirkungen der Farben.

Schon in dem einleitenden Kapitel I wurde kurz darauf hingewiesen, daß bei der weiteren Untersuchung des neuen Effektes auch ein negativer Dichroismus beobachtet wurde. Nach den Feststellungen im vorigen Kapitel entspricht ein positiver Dichroismus oder der normale Effekt einer schwächeren Lichtabsorption in der *e*-Richtung, in welcher der außerordentliche Strahl schwingt. Bei dem inversen Effekt wird im Gegensatz dazu der außerordentliche Strahl stärker absorbiert. Da der inverse Effekt am leichtesten im kurzwelligen Spektralgebiet, im Blaugrün und Blau auftritt, wurde er früher übersehen. Erst die Verwendung der ausgewaschenen Schichten (II, B) erlaubte eine Untersuchung der starken Absorption im Blau.

Zuerst konnte der inverse Effekt im Polarisationsmikroskop durch die Neigung der Schwingungsellipsen erkannt werden, die für Blau entgegengesetzt wie für die langwelligen Strahlen war, eine Beobachtung, die zur Ausarbeitung der im folgenden Kapitel zu beschreibenden dichrometrischen Methode führte. Dann aber konnte er auch direkt mittels eines Nicol's und auf photographischem Wege nachgewiesen werden.

1) Die Erscheinungen im transversalen und longitudinalen Zeemaneffekt verlaufen in diesem Sinne.

A. Die Absorptionsverschiebungsregel.

Der gerichtete inverse Effekt bei polarisierter Bestrahlung ist nur ein Spezialfall einer allgemeineren Erscheinung, die auch im natürlichen Licht auftritt, welche scheinbar an den Photochloriden noch nicht beobachtet worden ist. Bei der Bestrahlung mit einem engen Spektralgebiet hellt sich in diesem die Schicht auf, in den benachbarten findet aber eine Absorptionsverstärkung statt. Diese Absorptionsverschiebung soll zunächst beschrieben werden.

Die Anordnung war in allen Fällen die im Kapitel II, A für die Belichtung beschriebene.

Als Farbfilter wurden für ganz reine Farben folgende Kombinationen verwendet:

Rot: Dunkelrotglas, Absorption von 600μ an.

Grün: Gelatinefilter, gefärbt mit Filtergrün-Hoechst
+ 1 cm Kupfersulfat (20%).

Blau: 3 dunkle Kobaltgläser + 2 cm Kupfersulfat (20%)
+ 1 cm Chininsulfat.

Das Absorptionsgebiet der drei Filter wurde photographisch ermittelt. Die Aufnahmen wurden mit einem großen Hilgerschen Quarzspektrographen gemacht, vor dessen Spalt ein Goldbergkeil¹⁾ befestigt war, so daß sich die stärkere oder schwächere Lichtdurchlässigkeit der Filter in der bergförmigen Gestalt der Schattenkurve ausdrückt. Die Negative lassen erkennen, daß die Farbfilter ziemlich rein sind. Das Blaufilter läßt weder Rot noch Hg-Grün und Gelb durch. Das Grünfilter kein Blau und Rot, und wie durch besondere spektroskopische Beobachtung festgestellt wurde, auch kein Hg-Gelb. Endlich läßt das Rotfilter keine der hauptsächlichen Hg-Linien durch. Diese Reinheit ist für die spätere Diskussion der Resultate wichtig.

Eine Photochloridplatte wurde mit natürlichem rotem, grünem und blauem Licht so lange bestrahlt, bis die Lichtwirkung an den betreffenden Stellen deutlich festzustellen war. Bei durchfallendem weißen Licht erschien dann die hinter dem Rotfilter belichtete Stelle gelblichrot und heller als der Grund; die hinter den anderen Farben belichteten Stellen dagegen dunkler als der Grund und mit einer schwach grünlichen und bläulichen Nuance. Von einer exakten Farbenwiedergabe war keine Rede.

1) E. Goldberg, Z. f. wiss. Phot. 10. S. 238. 1912.

Wenn man aber die Schicht durch die drei farbigen Aufnahmefilter hindurch gegen eine diffus beleuchtete helle Fläche betrachtete, dann erschien hinter dem Rotfilter der Rotfleck viel heller als der Grund, und die beiden anderen dunkler, hinter dem Grünfilter war der Grünfleck deutlich gegen den Grund aufgehellte, der Rot- und Blaufleck dagegen dunkler, hinter dem Blaufilter endlich war der Blaufleck etwas heller, der Grünfleck ganz wenig und der Rotfleck deutlich dunkler als der Grund. Für Blau und Grün, welches von der Photochloridschicht sehr stark absorbiert wird, wurde als diffus leuchtende Fläche eine 200-kerzige mattierte Nitalampe verwendet. Die Absorption hat sich also in allen Fällen von dem Spektralgebiet der Erregungsfarbe nach den benachbarten verschoben. Eine objektive Darstellung der beschriebenen Erregung ist in der folgenden Tabelle gegeben, welche auf Grund von spektrophotometrischen Messungen aufgestellt ist.

Die mit rotgelbem, grünem und blauem natürlichen Licht erregten Stellen der Photochloridschicht wurden vor und nach der Belichtung mittels des Spektralphotometers von König-Martens in den Hg-Linien ausgemessen. Es wurden für die verschiedenen Farben verschiedene Schichten, welche die Erregung besonders ausgeprägt zeigten, verwendet. Da die Anfangsextinktion $\log I_0/I$ in den drei Fällen nicht die gleiche war, wurde zum besseren Vergleich die relative Extinktionsveränderung, bezogen auf die Anfangsextinktion 1 in der Tabelle eingetragen.

Meßfarben	Erregungsfarben		
	Rotgelb	Grün	Blau
579	0,896	1,102	1,283
546	1,033	0,936	1,112
436	1,182	1,069	0,945

Man erkennt deutlich die Aufhellung, wenn Erregungs- und Meßfarbe übereinstimmen, und die Verdunklung in den anderen Spektralgebieten.

Zur photographischen Festhaltung der Erscheinung wurde die belichtete Schicht mit den drei Flecken direkt auf eine mit Pinacyanol sensibilisierte Bromsilberplatte kopiert, unter Einschaltung der Aufnahme­filter zwischen der als Licht­quelle verwendeten unmat­tierten Nitralampe und dem Kopier­

rahmen. Die für die drei Farben sehr verschiedene Belichtungszeit wurde durch Probieren ermittelt.

Die Kontraste sind auf den Platten deutlich, aber für die Reproduktion zu schwach.

Die hier beschriebene Beobachtung, daß bei der Belichtung mit einem engen Spektralgebiet in anderen Farben neue Absorptionen entstehen, hat ihr Analogon in der Phosphoreszenz und bei den phototropen Erscheinungen. In beiden Fällen wurde aber bisher die neue Absorption nur auf der langwelligen Seite der Erregungsfarbe beobachtet, während sie hier auch auf der kurzwelligen Seite auftritt.

B. Der inverse Effekt.

Die im vorstehenden beschriebenen Absorptionsverschiebungen bei Erregung der Photochloridschichten mit natürlichem Licht finden sich als dichroitische Verschiebungen wieder, wenn man die Schichten mit linearpolarisiertem Licht erregt. Qualitativ läßt sich diese Umkehrung des Dichroismus in erregungsfremden Spektralgebieten am deutlichsten auf folgendem photographischem Wege zeigen.

Als Objekt wurde eine mit gelbrotem linearpolarisiertem Licht unter Einschaltung eines $\frac{1}{2}\lambda$ -Glimmerdoppelsystems (vgl. S. 684) stark erregte Plattenstelle verwendet. Das in zwei

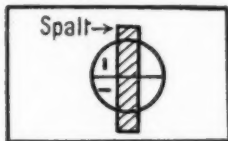


Fig. 7.

halbkreisförmige Hälften geteilte Feld wurde in der durch die Fig. 7 angedeuteten Weise vor dem weit gestellten Spalt eines großen Hilgerschen Quarzspektrographen befestigt und mit einer Quecksilberlampe beleuchtet. Auf der photographischen

Platte bilden sich dann streifenförmige Ausschnitte der erregten Plattenstelle in den Hauptfarben des Quecksilberbogens monochromatisch ab.

In der Fig. 8 (Taf. II) ist das Positiv einer derartigen Aufnahme reproduziert; gleichzeitig sind die Belichtungsarten und die Farben der einzelnen Linien eingetragen. Das oberste Spektrum wurde mit natürlichem Licht 45 Sekunden lang, das zweite bis vierte mit linear polarisiertem Licht entsprechend länger und mit verschiedener Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors exponiert. Das erste Spektrum zeigt die schon beschriebene Absorptionsverschiebung: Aufhellung im

Gelb und Verdunklung vom Blau bis Hg 366. Das zweite und dritte Spektrum zeigt den normalen Dichroismus im Gelb (Aufhellung in derjenigen Feldhälfte, für welche die Schwingungsrichtung des Lichtes bei der Erregung und bei der Photographie übereinstimmt), und auch im Gelbgrün, wo die Schicht sehr stark absorbiert, ist der normale Effekt gleichfalls noch schwach sichtbar. Im Blau, Violett und bei der Hg-Linie 366 μ dagegen ist der Effekt invers, d. h. für parallele Polarisations Ebenen bei der Erregung und Aufnahme ist die Lichtabsorption verstärkt. Im kurzwelligen Ultraviolett ist nichts mehr zu beobachten. Das etwas kürzer exponierte vierte Spektrum unterscheidet sich nicht vom dritten.

Die anderen Erregungsfarben geben keine gut reproduzierbaren Bilder. Für diese lassen sich die dichroitischen Verschiebungen aus den quantitativen Messungen des Abschnittes VII, A erkennen. Hier kam es nur auf die qualitative Demonstration des inversen Effektes an.

VI. Quantitative Meßmethoden.

Zur näheren Erkenntnis der durch die polarisierte Strahlung in den Schichten bewirkten Veränderungen erwies sich die quantitative Ermittlung des Dichroismus und der Doppelbrechung als unbedingt erforderlich. Die ersten im § 11 der zweiten Mitteilung graphisch wiedergegebenen Messungen an Farbstoffplatten waren noch recht unvollkommen, ließen aber schon ersehen, daß besonders die Erregungsdauer den Verlauf der Erscheinung recht kompliziert beeinflusst.

A. Dichroismus.

Besonders die genaue Messung des Dichroismus bot im Anfang Schwierigkeiten. Sie ist prinzipiell mit jedem Polarisationsphotometer durchzuführen und recht brauchbare Resultate ergab auch das bekannte Spektrophotometer von König und Martens.¹⁾ Das von den zwei Eintrittspalten ausgehende natürliche Licht wird senkrecht und horizontal polarisiert und beleuchtet die beiden Hälften eines Zwillingsprismas, welche durch einen Okularspalt und einen Analysator anvisiert werden. Wenn man vor den Eintrittspalten ein dichroitisches Objekt anbringt, dann erscheinen die vorher gleich hell beleuchteten

1) A. König, Wied. Ann. 53. S. 785. 1894.

2) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Diese Ann. 12. S. 984. 1903.

Vergleichsfelder des Zwillingoprismas verschieden, wenn die Schwingungsrichtungen des dichroitischen Objektes mit den Polarisationsrichtungen des Instrumentes parallel sind. Man kann dann durch Drehen des Analysators wieder auf gleiche Helligkeit einstellen und so den Dichroismus messen.

Bei Benutzung dieses Instrumentes empfiehlt es sich aber, die zu messenden Schichten nicht vor den Eintrittsspalten anzubringen, da sie zu weit auseinander liegen und weil die lichtempfindlichen Objekte durch die helle Beleuchtungslichtquelle leiden. Dagegen erhält man sehr brauchbare Resultate, wenn man das Objekt einfach auf den Okularspalt aufsetzt. Man beobachtet dann durch die immer sehr transparenten Schichten hindurch das photometrische Vergleichsfeld und kann auf diese Weise den Dichroismus bis zu der Genauigkeitsgrenze des Instrumentes, also bis zu einem Unterschied von etwa 1 Proz. der beiden zu vergleichenden Intensitäten messen.

Trotz der guten Resultate mit dieser Methode wurde sie zugunsten einer anderen verlassen, welche auf bequemere Weise die Genauigkeit noch zu steigern erlaubte. Sie beruht auf folgendem Prinzip.

Falls ein anisotropes, *nicht dichroitisches* Objekt von linear polarisiertem monochromatischen Licht passiert wird, dessen Schwingungsrichtung unter 45° zu den Hauptschwingungsrichtungen des Objektes liegt, so wird das linear polarisierte Licht in zwei Komponenten von gleicher Amplitude zerlegt, welche sich nach dem Austritt allgemein durch Interferenz zu elliptisch polarisiertem Licht zusammensetzen. Falls die Phasendifferenz kleiner als $\frac{1}{4}\lambda$ ist, liegt die große Achse der Schwingungsellipse in der Richtung der ursprünglichen linear polarisierten Strahlung und bei der Analyse des elliptischen Lichtes mittels eines Analysatornicols erscheint das Gesichtsfeld dann am dunkelsten, wenn seine Polarisationsebene genau unter 90° zu der des Polarisators steht.

Wenn andererseits das anisotrope Objekt *dichroitisch* ist, dann haben die beiden interferierenden Komponenten durch die verschiedene Lichtabsorption in beiden Schwingungsrichtungen verschiedene Amplituden und die resultierende Schwingungsellipse ist mit ihrer großen Achse nach der Richtung geneigt, in welcher die in dem dichroitischen Objekt am wenigsten absorbierte Komponente schwingt.

Aus der Fig. 9, in welcher die Schwingungsellipsen für eine Verzögerung um $\frac{1}{16}\lambda$ ohne und mit Dichroismus konstruiert sind, sind die Verhältnisse zu übersehen. Für letzteren Fall wurde angenommen, daß der unter $+45^\circ$ im Objekt schwingende Strahl eine doppelt so große Amplitude als der unter -45° schwingende hat:

$$\log I_e/I_m = 0,6.$$

Das Gesichtsfeld erscheint also im allgemeinen bei gekreuzten Nicols nicht maximal dunkel, sondern man muß den Analysator um den Winkel α' in die Richtung der großen Ellipsenachse drehen, um die größte Dunkelheit zu erhalten. Für ein Objekt mit extremen Unterschieden der Absorption würde die Drehung 45° betragen.

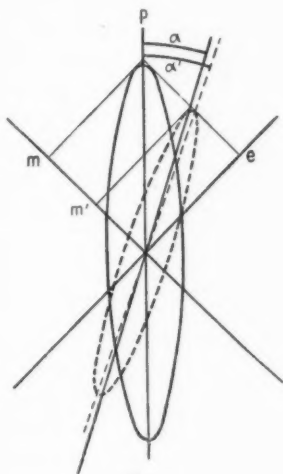


Fig. 9.

Analytisch läßt sich eine Beziehung zwischen dem Winkel α und dem Dichroismus auf Grund der folgenden Formel ableiten:

$$(1) \quad \operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} 2\varphi \cos \delta. \quad ^1)$$

In dieser Formel bedeutet ψ den Winkel zwischen der großen Achse der Schwingungsellipse und den Hauptschwingungsrichtungen des anisotropen Objektes, in unserem Fall also $\psi = (45^\circ \pm \alpha')$ und δ die Phasendifferenz der beiden Strahlen nach dem Austritt aus dem Objekt. φ endlich steht mit dem Verhältnis der Amplituden A und B der beiden Strahlen nach der Absorption in Beziehung durch die Gleichung $\operatorname{tg} \varphi = A/B$, und da $A/B = \sqrt{I_A/I_B}$ ist, falls I_A und I_B die Intensitäten der in den beiden Richtungen schwingenden Strahlen bedeuten, ist

$$\operatorname{tg} \varphi = \sqrt{I_A/I_B} \quad \text{und} \quad \varphi = \operatorname{arctg} \sqrt{I_A/I_B}.$$

1) Vgl. u. a. Müller-Pouillet II, Optik, S. 887. 1909.

Die Messung des Neigungswinkels α' der großen Achse der Schwingungsellipse gegen die Nullstellung erlaubt also eine Bestimmung des Dichroismus.

In unserem speziellen Fall soll der Dichroismus von lichtempfindlichen Schichten, die vorher mit polarisiertem Licht bestrahlt waren, gemessen werden. Für I_A/I_B ist dann nach S. 681 I_s/I_m zu setzen.

Zur Vereinfachung der Formel kann das im Kapitel VII, B näher mitgeteilte Messungsergebnis verwendet werden, daß die Phasendifferenz in vielen Fällen so klein ist, daß unbedenklich $\cos \delta = 1$ gesetzt werden kann. Die Formel vereinfacht sich also zu

$$(45^\circ \pm \alpha) = \arctg \sqrt{I_s/I_m}$$

und

$$(2) \quad \log I_s/I_m = 2 \log \operatorname{tg} (45 \pm \alpha).$$

Aus der Figur geht hervor, daß auch für $\delta = 22,5^\circ$ (Verzögerung $1/16\lambda$) die Differenz von $\alpha' - \alpha$ noch klein ist. Es ist aber korrekter für $\delta > 10^\circ$ die Formel (1) zu benutzen.

Die praktische Durchführung der Messung kommt also auf die Drehung eines Analysators auf maximale Dunkelheit des Gesichtsfeldes heraus. Dies ist aber mit sehr großer Genauigkeit mit einem Halbschatten-Polarisationsapparat auszuführen, dessen beide Halbschattenfelder wie bei dem Lippichschen Typus linear polarisiertes und nicht elliptisch polarisiertes Licht enthalten.¹⁾

Die Exaktheit der Einstellung ist um so größer, je geringer die Phasendifferenz ist, d. h. je gestreckter die Schwingungsellipse ist. Besonders im Anfangsstadium der Erregungen ist diese aber immer sehr klein und gerade in diesem Gebiet haben die Messungen sehr merkwürdige Verhältnisse enthüllt. Aber auch bei größeren Phasendifferenzen läßt sich die große Genauigkeit der Einstellung nach vorheriger Kompensation mit irgendeinem Kompensator ausnutzen.

Für die Versuche wurde aus einem Lippichschen Polarisimeter, dessen Teilkreis eine Ablesung bis auf $0,01^\circ$ erlaubte, die Rinne zum Einlegen der Polarisationsröhren herausge-

1) Auf die Möglichkeit, das Lippichsche Polarisimeter zur Messung des Amplitudenverhältnisses zu verwenden, wurde von Bergholm (Diss. Upsala 1915, S. 24) kurz hingewiesen.

nommen und möglichst dicht vor der Halbschatteneinrichtung eine drehbare Trommel mit einer zentralen 5 mm weiten Blende angebracht, auf welcher die zu untersuchende Stelle der lichtempfindlichen Platte befestigt werden konnte. Es wurden dann zwei Messungen gemacht, wenn die e -Richtung unter $+45^\circ$ und unter -45° zum Polarisator stand. Die Differenz war $= 2a$.¹⁾ Der Dichroismus ist positiv, wenn die Drehung des Analysators von der Nullstellung nach der e -Richtung, negativ, wenn die Drehung nach der m -Richtung hin erfolgt.

Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberlampe benutzt, deren Licht durch einen großen Monochromator mit einem Prisma von 90° Ablenkung spektral zerlegt wurde. Die Messungen wurden im Gelb, Grün und Blau gemacht. Für Rot wurde eine kleine Nitralampe von 100 Kerzen für 10 Volt mit einem dunkelroten Glasfilter verwendet, dessen Absorption von 600μ an vollkommen war. Besonders im Gelb und Grün ließen sich die Messungen mit sehr großer Schärfe auf $0,01^\circ$ reproduzieren.²⁾ Ein Wert von $0,02^\circ$ für $2a$ entspricht dann einem Wert von 1,0007 für I_e/I_m . Es ist also mit dieser Messungsmethode die Möglichkeit gegeben, zwei Lichtintensitäten mit einer größeren Genauigkeit als 0,1 Proz. zu vergleichen.

Mit den gewöhnlichen Vergleichsphotometern kann man bei längerem Arbeiten kaum weiter als bis auf eine Ein-

1) Die Messung in den beiden Lagen der e -Richtung und die Bestimmung des Winkels $2a$ ist notwendig, um einen Fehler, welcher durch die Konstruktion des Lippichschen Polarisationsapparates bedingt ist, auszuschalten (vgl. hierzu auch: H. Schulz, Verh. der Deutsch. Phys. Ges. 21. S. 227. 1919). Da nämlich durch die Anordnung der beiden Nicolschen Prismen in der Halbschatteneinrichtung die Intensität der beiden Halbschattenfelder nicht ganz gleich ist, entspricht die Nullstellung des Analysators nicht genau der Halbierungslinie des Halbschattenwinkels. Falls bei größeren Phasenverschiebungen durch die Doppelbrechung die Schwingungsform des Lichtes schon merklich elliptisch wird, sind die Abweichungen bedeutender und können mehrere Grade betragen. Die Drehungswinkel des Analysators liegen also unsymmetrisch zur Nullstellung und eine Einzelmessung würde zu fehlerhaften Resultaten führen. In demselben Sinne wirkt übrigens die natürliche optische Drehung der Gelatine. Durch die Messung in den beiden Lagen fällt dieser Fehler heraus und $2a$ ist der doppelte richtige Neigungswinkel.

2) Da das Rot nicht homogen war, beanspruchen bei der beobachteten starken Dispersion des Dichroismus die Messungen im Rot einen geringeren Grad von Sicherheit.

stellungsgenauigkeit von 1 Proz. kommen, denn die extremen von Helmholtz angegebenen Werte von ca. 0,6 Proz. gelten nur für besonders günstige Beleuchtungsverhältnisse, die in den meisten Fällen nicht vorhanden sind. Diese Genauigkeit ist bei der Halbschatteneinrichtung mit einer Einstellungsschärfe auf $0,3^0$ erreicht, die auch unter ungünstigen Beleuchtungsverhältnissen (Messung im Blau bei gleichzeitiger starker Absorption des Objektes) keine Schwierigkeit bietet. Dagegen ist kürzlich von Schulz¹⁾ gezeigt worden, daß unter bestimmten Bedingungen gute Halbschatten-Polarisationsapparate eine Einstellungsgenauigkeit bis auf $0,001^0$ erlauben. Die Feinheit der dichrometrischen Messungen würde dadurch noch um eine Zehnerpotenz gesteigert werden.

B. Doppelbrechung.

Die Messung der Doppelbrechung der belichteten Schichten wurde nach der Einstellung des Analysators auf maximale Dunkelheit mittels eines Babinetkompensators durchgeführt, der in ein gut passendes Lager am Polarisationsapparat so eingelegt werden konnte, daß seine Stellung im Strahlengang praktisch unverändert blieb. Diese unveränderliche Lagerung, welche sich bei der mir zur Verfügung stehenden Apparatur nicht vermeiden ließ, verbietet es allerdings, die Schwingungsrichtungen im Kompensator unter 45^0 zur Polarisationsebene des Analysators einzustellen. Durch die Drehung des Analysators in die Richtung der Schwingungsellipse beträgt der Winkel ($45^0 + \alpha$). Die an der Kompensatortrommel abgelesene Einstellung ist aber trotzdem direkt zur Berechnung der Phasendifferenz zu verwenden. Dies geht aus folgender Überlegung hervor.

Wenn δ die zu bestimmende unbekannte Phasendifferenz und δ_0 die aus der Ablesung am Kompensator nach Eichung für die verschiedenen Farben ermittelte Phasendifferenz ist, wenn weiter das Verhältnis der Amplituden der im Kompensator schwingenden Strahlen $A/B = \operatorname{tg} \varphi_0$, und das Verhältnis der Amplituden in dem dichroitischen Objekt $\sqrt{I_e/I_m} = \operatorname{tg} \varphi$ ist, dann gilt die Formel

$$(3) \quad \sin \delta \sin 2\varphi = \sin \delta_0 \sin 2\varphi_0$$

1) H. Schulz, Phys. Zeitschr. 21. S. 33. 1920.

und

$$\sin \delta = \frac{\sin 2\varphi_0}{\sin 2\varphi} \sin \delta_0.$$

Nun ist aber nach S. 702 sehr angenähert

$$\varphi_0 = (45 \pm \alpha) = \operatorname{arctg} \sqrt{I_e/I_m} = \varphi$$

und es gilt daher

$$\sin \delta = \sin \delta_0.$$

Was den Charakter der Doppelbrechung anbelangt, so soll deshalb, weil nach Kapitel IV, B die optische Achse in der e -Richtung liegt, ein *positiver Wert* eingesetzt werden, wenn der Brechungsexponent des in der e -Richtung schwingenden Strahles n_e größer als n_m ist.

Der Babinetkompensator wurde mit dem Rotfilter (mittlere Wellenlänge = $650 \mu\mu$) und den Quecksilberlinien geeicht. Die Phasendifferenzen δ_1 , welche einer Trommelumdrehung des Kompensators entsprechen, sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	Rot	Gelb	Grün	Blau	
$1 \lambda =$	9,89	9,03	8,49	6,61	Trommelumdrehung
$\delta_1 =$	$36,0^\circ$	$39,9^\circ$	$42,4^\circ$	$54,4^\circ$	

Es muß zugegeben werden, daß die beschriebene Bestimmungswise der Doppelbrechung, welche durch die polarisierte Bestrahlung in den Schichten hervorgerufen wird, noch verfeinert werden kann.¹⁾ Wie jedoch aus Kapitel VII, B hervorgeht, genügt sie zunächst zum vorläufigen Überblicken der Erscheinungen.²⁾

VII. Quantitative Messung der spezifischen Wirkungen der Farben.

Die in diesem Kapitel zu beschreibenden Messungen stellen nur einen ersten Ansatz zur quantitativen Erforschung der neuen Erscheinungen dar. An ihre erschöpfende Behandlung kann vorläufig nicht gedacht werden, denn die Systeme, welche zur Untersuchung kommen, sind sowohl chemisch als

1) Dies ist durch die Halbschattenmethoden von Brace (vollständige Literatur bei Bergholm, Ann. d. Phys. 44. S. 1053. 1914), und die etwas einfachere von G. Szivessy, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 21. S. 271. 1919 zu erreichen.

2) Für Rot gelten dieselben Einschränkungen wie S. 703, Anm. 2.

physikalisch so kompliziert, und ihre Vorgeschichte, vor Einwirkung der polarisierten Strahlung, ist so unübersichtlich, daß schon die Herstellung mehrerer Schichten mit genau reproduzierbaren Eigenschaften unmöglich ist. Es liegen in den Chlorsilber-Gelatine-Emulsionen kolloide Systeme vor, deren Eigenschaften sich mit der Zeit, mit der Temperatur, im flüssigen, gallertartigen und trockenen Zustand dauernd in einer Weise ändern, deren wissenschaftliche Erforschung noch im ersten Anfangsstadium steht. Es sei hier nur an die Fabrikation der photographischen Trockenplatten erinnert, welche auch heute noch als eine vollkommen empirische Technik zu bezeichnen ist, trotzdem ungeheuer viel wissenschaftliche Arbeit auf dieses Gebiet verwendet wurde.

Für unseren speziellen Fall kommt dann noch die Vorbelichtung hinzu, welche alle die zunächst noch unbekannten Faktoren in sich schließt, deren Erforschung der eigentliche Zweck der Untersuchung ist. Wie sich dann der Zustand durch das Auswaschen und wieder Trocknen der Gelatineschichten ändert, ist zunächst vollkommen dunkel.

Die hier zu beschreibenden Versuche sind also mehr als Einzelversuche zu betrachten, welche sich aber in dem qualitativen Verlauf der Messungen so reproduzieren ließen, daß allgemeine Schlüsse erlaubt sind. Es wurde im wesentlichen die spektrale Verteilung des Dichroismus und der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer verschiedenfarbigen polarisierten Lichtes untersucht. Als Material wurden angelaufene, blaurot gefärbte Photochloridschichten verwendet, deren Lichtabsorption sich in solchen Grenzen hielt, daß noch Messungen in allen Spektralgebieten möglich waren. Auf energetische Messungen mußte zunächst noch verzichtet werden, weil die Systeme nach dem oben Gesagten noch nicht für absolute Messungen reif zu sein scheinen.

Auch wurden zunächst nur die Erscheinungen in trockenen Photochloridschichten untersucht, da in den gequollenen feuchten und fixierten Schichten die Verhältnisse noch komplizierter zu sein scheinen.

A. Der Dichroismus.

Die zu untersuchenden Plattenstellen wurden vor der polarisierten Bestrahlung im Halbschattendichrometer auf schon von vornherein bestehenden Dichroismus untersucht, der

auch stets in geringem Maße vorhanden war; dann wurde die Schicht eine kurze Zeit der Strahlung ausgesetzt und der Dichroismus in allen Farben gemessen. Nach der Messung wurde weiter belichtet, wieder gemessen usw., so daß man die fortschreitende Veränderung einer bestimmten Plattenstelle erfahren konnte. Zur Berechnung wurde der vor der Belichtung gemessene Winkel am Dichrometer $2\alpha_0$ von den direkt gemessenen $2\alpha_t$ abgezogen. Die Differenz entspricht der Änderung des Dichroismus, die in den folgenden Figuren und Tabellen aufgenommen ist.

Besonders merkwürdige Ergebnisse lieferte die Veränderlichkeit des Dichroismus mit der Bestrahlungsdauer, die sich am übersichtlichsten in der folgenden Weise graphisch darstellen läßt. Für jede Erregungsfarbe sind die Resultate in den verschiedenen Meßfarben in einer Anzahl Kurven zusammengestellt, und zwar ist der im Halbschattendichrometer gemessene Dichroismus $\log I_e/I_m$ auf der Ordinate, und die Bestrahlungsdauer auf der Abszisse abgetragen.

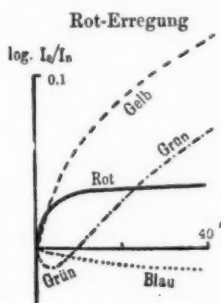


Fig. 10.

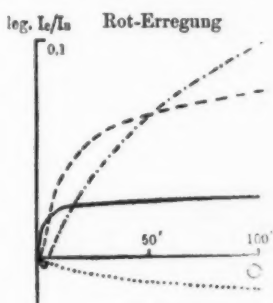


Fig. 11.

Der Verlauf der dichrometrischen Kurven für die verschiedenen Meßfarben unterscheidet sich für die drei Erregungsfarben ganz charakteristisch. Für Rot ist in Fig. 10 ein Beispiel gegeben. Sofort mit dem Beginn der Erregung wird die Schicht für Rot positiv dichroitisch, für Grün und Blau negativ, während für Gelb der Dichroismus zuerst langsamer und dann steiler als für Rot anwächst. Während aber die Rotkurve nach dem ersten steilen Anstieg sich bald zur Abszissenachse krümmt und einem Sättigungswert zustrebt, wächst

der positive Gelbdichroismus steil an und schneidet die Rotkurve. Die Grünkurve aber ist im Anfang ausgesprochen negativ (inverser Effekt), erreicht dann ein Minimum, um dann steil zu positiven Werten anzusteigen, die bei genügend langer Belichtung sogar die Gelbkurve überschreiten. Die Blaukurve endlich wird dauernd negativer (Fig. 11).

Der inverse Effekt im Grün ist also nur vorübergehend, und das zögernde S-förmige Ansteigen der Gelbkurve (Fig. 11) spricht dafür, daß auch hier im Anfang ein inverser Effekt vorhanden ist, der allerdings sehr schnell durch den bald einsetzenden positiven kompensiert wird. Die Umkehr im Grün ist weit unterhalb der photographischen, photometrischen Empfindlichkeitsgrenze, welche unter günstigen Verhältnissen bei 5 Proz. Helligkeitsunterschied oder $\log I_1/I_2 = 0,02$ liegt. Die Fig. 8 auf Taf. II gibt daher nur den bei lang dauernder Belichtung einsetzenden positiven Effekt im Grün an.

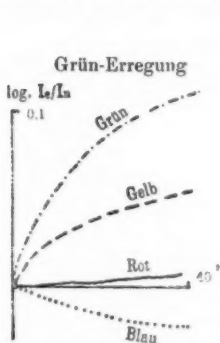


Fig. 12.

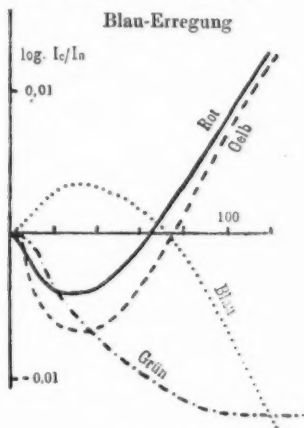


Fig. 13.

Der Verlauf der Kurven bei Grünerregung ist in Fig. 12 in demselben Maßstab wiedergegeben. Grün steigt sofort steil an und bleibt immer oberhalb Gelb und Rot. Im Blau ist der inverse Effekt noch ausgesprochener wie bei der Rot-erregung.

Bei Blauerregung endlich, welche in Fig. 13 graphisch wiedergegeben ist, ist die Veränderung für die vier Farben

eine ganz andere und viel schwächere. Die Ordinaten sind in der Figur 8mal größer eingetragen. Man ersieht dann, daß die Blaukurve im Beginn der Belichtung positiv ist, sich dann aber umkehrt, um immer negativer zu werden. Alle drei anderen Farben zeigen im Beginn der Belichtung den inversen Effekt und werden im weiteren Verlauf positiv. Die Selbstumkehr beim Blau findet immer bei genügend langer Belichtung statt, und zwar zeigten einige Versuche mit verschieden stark gefärbten Schichten, daß dies um so eher geschieht, je geringer die Lichtabsorption im Blau ist. Es liegt hier eine typische Solarisationserscheinung vor, und andere Beobachtungen, auf welche in einer folgenden Mitteilung eingegangen werden soll, machen es wahrscheinlich, daß recht enge Beziehungen zu der eigentlichen Solarisation photographischer Platten vorliegen.

Die drei angeführten Beispiele sind typisch für die Erregung in den drei Hauptfarben. Die gegenseitige Beziehung für die einzelnen Meßfarben wurden in allen untersuchten Fällen gleichartig wiedergefunden, wenn sich auch quantitative Unterschiede ergaben, welche vorläufig noch nicht sicher zu reproduzieren sind.

Wohl das interessanteste Resultat der dichrometrischen Messungen ist das sofort mit der Belichtung einsetzende positive Ansteigen des Dichroismus, wenn die Meß- und Erregungsfarben übereinstimmen und die anfänglichen inversen Effekte in den anderen Farben. Diese sind sicher nachgewiesen:

- bei Roterregung im Grün und Blau,
- „ Grünerregung im Blau,
- „ Blauerregung im Rot, Gelb und Grün.

Dafür, daß der inverse Effekt auch in den noch fehlenden Farben eintritt, spricht der S-förmige Beginn der in großem Maßstab gezeichneten Kurven in den erregungsfremden Farben, welcher ein allmähliches Überwiegen des positiven Dichroismus anzeigt.

Der anfängliche negative Dichroismus im Gelb bei Roterregung konnte jedoch auch direkt nachgewiesen werden, als eine besonders empfindliche Schicht untersucht wurde. Dies geht aus den Figg. 14 und 15 hervor. In Fig. 14 umfaßt die

Abszisse 8 Minuten. Die kürzeste Belichtung betrug 2 Sekunden, wodurch die Schicht für Rot stark, für Gelb ganz schwach positiv, für Grün stark und für Blau schwach negativ dichroitisch wurde. Die S-Krümmung für Gelb ist deutlich.

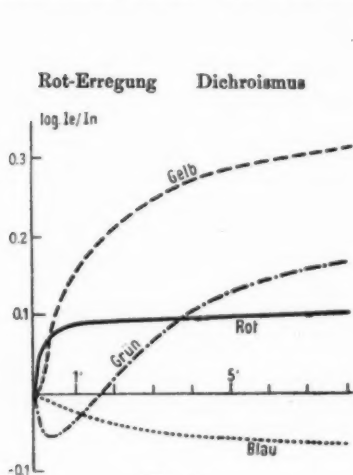


Fig. 14.

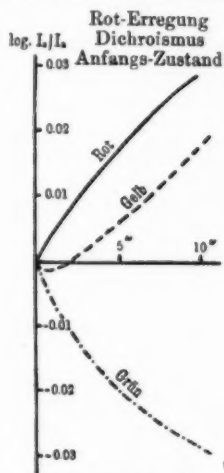


Fig. 15.

Ein Stück derselben Schicht wurde dann mit viel kürzeren Belichtungszeiten untersucht (Fig. 15). Hierzu wurde in den Strahlengang ein rotierender Sektor eingeschaltet, welcher auf eine Öffnung von $\frac{1}{50}$ eingestellt war. Bei einer Rotationsdauer von 2 Sekunden, also einer Belichtungsdauer von 0,04 Sekunden, waren schon sehr deutliche Veränderungen zu beobachten, wie aus der Figur und der Tabelle hervorgeht. Nur Rot ist positiv, Gelb und Grün dagegen sind negativ. Bei weiterer Fortsetzung der Belichtung durchläuft Gelb ein flaches Minimum und geht bei 2 Sekunden zu positiven Werten über, während Grün und Rot im Anfangssinne weiter wachsen. Nachdem während der ersten 5 Sekunden die Schicht mit den blitzartigen Belichtungen bestrahlt war, wurde kontinuierlich noch 2, und dann noch 3 Sekunden weiterbelichtet. Die Kurven erhalten dadurch keinen Knick. Die Wirkung der intermittierenden Belichtung kann daher zunächst der kontinuierlichen gleichgesetzt werden.

Der Versuch zeigt also die anfängliche Inversion im Gelb, er gibt gleichzeitig ein anschauliches Bild für das empfindliche Ansprechen der Schicht auf die polarisierte Bestrahlung und für die gute Brauchbarkeit der dichrometrischen Methode. Der interessante Teil des Verlaufs spielt sich weit unter der gewöhnlichen photometrischen Empfindlichkeitsgrenze ab.

Tabelle.

Erregungszeit	$\log I_e/I_m$ Rot	$\log I_e/I_m$ Gelb	$\log I_e/I_m$ Grün
0,04 Sek.	+ 0,0002	- 0,0009	- 0,0006
0,10	+ 0,0008	- 0,0014	- 0,0012
0,20	+ 0,0000?	- 0,0015	- 0,0018
0,30	+ 0,0012	- 0,0015	- 0,0026
0,40	+ 0,0018	- 0,0015	- 0,0032
0,60	0,0026	- 0,0015	- 0,0039
0,80	0,0033	- 0,0014	- 0,0055
1,00	0,0041	- 0,0012	- 0,0061
1,40	0,0053	- 0,0009	- 0,0082
2,00	0,0074	+ 0,0002	- 0,0100
3,00	0,0109	+ 0,0014	- 0,0145
3,00	—	+ 0,0039	- 0,0170
5,00	0,0167	+ 0,0053	- 0,0200
7,00 kont.	0,0227	+ 0,0097	- 0,0240
10,00 Bel.	0,0276	+ 0,0177	- 0,0288

Die Farbenempfindlichkeit des Effektes kann man nur schätzen, solange noch keine absoluten energetischen Bestimmungen vorliegen. Es geht aus den zahlreichen Versuchen hervor, daß die gerichteten Wirkungen der polarisierten Strahlung vom Rot nach dem Blau zu immer schwächer werden. Daß der normale Effekt in der Erregungsfarbe in direkter Beziehung zu dem inversen Effekt in den anderen Spektralgebieten steht, ergibt sich aus dem Mitgeteilten. Es ist aber zu beachten, daß beide Effekte nicht etwa quantitativ starr gekoppelt sind. Eine stöchiometrische Beziehung zwischen den Stoffen, welche vor und nach der Erregung in dem betreffenden Spektralgebiet absorbieren, besteht also nicht.

Wie schon S. 709 kurz erwähnt wurde, hat die Gesamtabsorption der Schicht für die verschiedenen Farben einen bedeutenden Einfluß auf den Verlauf der Kurven. Aus zahl-

reichen Messungen geht hervor, daß besonders für den positiven Dichroismus um so eher ein Sättigungszustand erreicht wird, je geringer die Absorption ist, also zuerst im Rot, dann im Gelb und zuletzt im Grün. Das geht deutlich aus der Fig. 11 hervor, wo die sich der Abszissenachse nähernde Rotkurve zuerst von der Gelb- und dann von der Grünkurve geschnitten wird. Später übersteigt dann noch Grün das Gelb.

Es wurden einige Bestimmungen durchgeführt, bei denen die Veränderung der Gesamtabsorption photometrisch und gleichzeitig die des Dichroismus dichrometrisch verfolgt wurden. Nur ein Beispiel mit Roterregung sei hier mitgeteilt. Die photometrischen Messungen wurden mit dem König-Martensschen Spektralphotometer für das Quecksilbergelb, Grün und Blau ausgeführt, die belichtete Plattenstelle stand so vor dem einen Photometerspalt, daß die e -Richtung einen

Winkel von 45° mit der Spalttrichtung bildete.

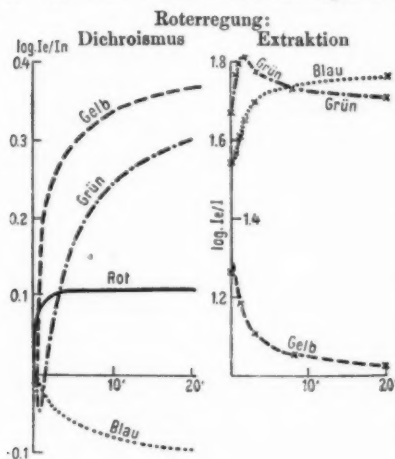


Fig. 10.

Absorption nimmt dauernd von 1,26—1,02 ab, für Blau gilt das Entgegengesetzte: der Dichroismus wird als inverser Effekt immer negativer und die Absorption immer größer von 1,55 bis 1,77, für Grün endlich entspricht einem Vorzeichenwechsel bei 80 Sekunden ein Maximum der Extinktion bei 1,81.

Weitere Schlußfolgerungen aus derartigen Messungen können vorläufig noch nicht gezogen werden.

In der Fig. 16 bedeuten die vier Kurven links den Verlauf des Dichroismus $\log I_e/I_m$ in Abhängigkeit von der Zeit. Auf der rechten Seite ist die Gesamttextinction $\log I_0/I$ für die drei Farben Blau, Grün und Gelb wiedergegeben. Es ist ein deutlicher Parallelismus zu erkennen. Im Gelb wächst der positive Dichroismus dauernd an, und die

B. Die Doppelbrechung.

Die Messung der Doppelbrechung ergab für die Abhängigkeit von der Erregungsfarbe und Bestrahlungsdauer merkwürdige Verhältnisse. Wie aus den graphischen Darstellungen in der Fig. 17 ersichtlich ist, ist der Verlauf der Kurven für den Dichroismus, (links) und die Doppelbrechung (rechts) ganz verschieden.

Es wurde schon auf Grund der Beobachtungen beim Transversaleffekt vorgeschlagen, das Vorzeichen durch die Differenz $n_e - n_m$ bestimmen zu lassen, d. h. der Charakter der Doppelbrechung ist negativ, wenn der in der e -Richtung schwingende Strahl sich schneller fortpflanzt. Dies ist der normale Effekt, während der positive Charakter der Doppelbrechung dem inversen Effekt entspricht.

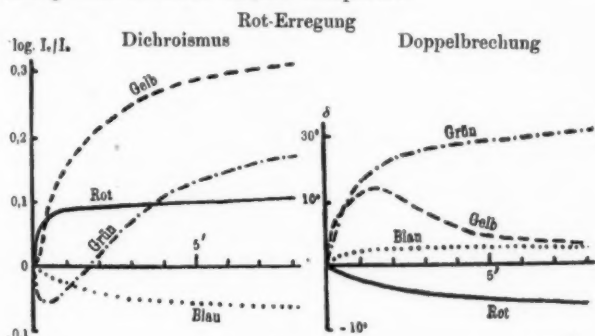


Fig. 17.

In der Fig. 17 ist für einen Versuch mit Roterregung nebeneinander die Veränderlichkeit des Dichroismus und der Doppelbrechung mit der Zeit eingetragen. Der Verlauf ist für alle analogen Versuche typisch. Für Rot und Blau ist die Veränderung auch bei lang ausgedehnten Belichtungen ein-sinnig. Für Rot wird der Charakter dauernd negativer und für Blau dauernd positiver. Auch wenn der Grenzzustand für den Dichroismus im Rot schon praktisch erreicht ist, ist für die Doppelbrechung noch keine Sättigung vorhanden. Im Gelb wird die Doppelbrechung bald nach dem Einsetzen der Erregung deutlich positiv, sie erreicht ein Maximum bei einer Phasenveränderung von 12° oder einer Verzögerung von $1/30$ s,

dann nimmt sie wieder ab. Bei dem in der Figur wiedergegebenen Versuch bleibt der Charakter immer noch positiv. In anderen Fällen wechselte dagegen die Doppelbrechung im Gelb ihr Vorzeichen. Für Grün endlich wird die Doppelbrechung zuerst langsamer, dann schneller als beim Gelb positiv. Die Phasenveränderung konnte 20° und mehr betragen. Auch im Grün trat bei sehr langen Belichtungen in einigen Fällen eine Tendenz zur Umkehr und sogar zur Negativierung zutage, doch machten sich bei diesen Versuchen, die über mehrere Tage ausgedehnt wurden, störende Nachwirkungen im Dunkeln bemerkbar, auf welche unter VII C kurz eingegangen werden soll.

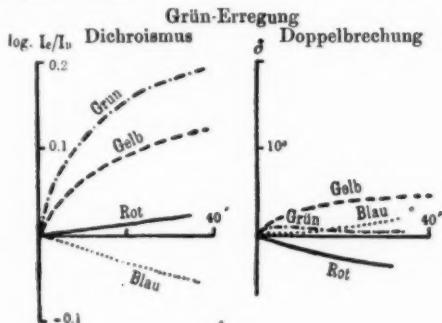


Fig. 18.

In der Fig. 18 sind nebeneinander der Dichroismus und die Doppelbrechung bei Grünerregung eingetragen. Die Beziehungen zwischen beiden Eigenschaften sind andere wie bei der Roterregung. So tritt im Grün trotz sehr starken Dichroismus nur eine minimale Doppelbrechung auf, und im Gelb ist keine merkliche Tendenz zur Umkehr und zur Negativierung vorhanden. Im Rot und Blau sind die Verhältnisse in verringertem Maße ähnlich wie bei der Roterregung.

Bei Blauerregung sind mit den schwachen dichroitischen Wirkungen so geringe Veränderungen der Doppelbrechung verbunden, daß sie mit den vorhandenen Mitteln noch nicht sicher festgestellt werden konnten.

Über den allgemeinen Zusammenhang zwischen dem Dichroismus und der Doppelbrechung eines Objektes besitzen wir bis jetzt nur die qualitative Babinetsche Regel, welche

aussagt, daß der stärker gebrochene Strahl auch stärker absorbiert wird.¹⁾ In unserer Bezeichnung müßten dann positiver Dichroismus und negative Doppelbrechung zusammenfallen, ebenso negativer Dichroismus und positive Doppelbrechung, da dann der in der *m*- oder *e*-Richtung schwingende Strahl gleichzeitig am stärksten absorbiert und gebrochen wird. Die Regel ist also erfüllt im Rot und Blau. Dagegen folgen die Erscheinungen im Gelb und Grün nicht der Babinetschen Regel. Es hängt dies wahrscheinlich mit den komplizierteren Veränderungen zusammen, für welche der Wechsel des Zeichens in diesen beiden Farben ein Anzeichen ist.

Besseren Aufschluß über den Zusammenhang werden wahrscheinlich Messungen ergeben, welche in den ersten Stadien der Belichtung angestellt werden, in denen auch der Verlauf des Dichroismus ein einfacherer ist. Dies kann aber erst nach Verfeinerung der Methoden geschehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß durch die Untersuchung des neuen Effektes, welcher es zum erstenmal erlaubt, ein Objekt in dosierter Weise dichroitisch zu machen, neues Licht auf die auch sonst nur mit großen Ausnahmen geltende Babinetsche Regel geworfen wird.

C. Die Nachwirkungen im Dunkeln.

Es wurde bei der Messung des Dichroismus und der Doppelbrechung beobachtet, daß im Dunkeln geringe Veränderungen eintreten, welche innerhalb 24 Stunden schon deutlich merkbar werden. Man kann sich noch kein allgemeines Bild über diese Nachwirkungen machen, welche z. B. für Gelb und Grün im entgegengesetzten Sinne verlaufen. Der Gesamthabitus der ganzen Erscheinungen wird aber durch die relativ geringen Veränderungen nicht verschoben. Sie scheinen durch den Ausgleich innerer Spannungen zu entstehen, über die man sich natürlich erst dann ein Bild machen kann, wenn die Umgebung der empfindlichen Gelatineschichten besser definiert ist. Dies muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.²⁾

VIII. Die Farbenänderungen der belichteten Photochloride.

Die in den letzten Kapiteln beschriebenen Beobachtungen führen zu einigen Schlußfolgerungen, die sich in folgenden Sätzen aussprechen lassen:

1) Vgl. Kayser, Spektroskopie III. S. 135.

2) Vgl. die Anmerkung am Schluß.

1. Bei der Bestrahlung von Photochloridschichten mit natürlichem und linear polarisiertem Licht einer bestimmten Farbe verändern sich die Schichten in der Weise, daß bei der Betrachtung mit natürlichem Licht die Absorption für die Erregungsfarbe geringer wird (Aufhellung).

2. Mit diesen Aufhellungen in dem Spektralgebiet der Erregungsfarbe sind Verdunklungen in anderen Spektralgebieten verbunden (Verschiebungsregel).

3. War die erregende Strahlung linear polarisiert, dann werden die Schichten *in den ersten Stadien der Belichtung* in dem Spektralgebiet der Erregungsfarbe positiv dichroitisch, d. h. die *geringere* Absorption liegt in der *e*-Richtung.

4. Mit diesen ersten positiven normalen Effekten gehen negative Effekte in anderen Spektralgebieten Hand in Hand, d. h. für diese liegt die *stärkere* Absorption in der *e*-Richtung (inverser Effekt).

5. Bei *länger dauernder* polarisierter Bestrahlung wird die Schicht auch für solche Spektralgebiete positiv dichroitisch, welche in der Erregungsfarbe nicht enthalten waren. Dies kann zur Aufhebung oder Umkehrung der unter 4. genannten inversen Effekte führen.

6. Die Fähigkeit der linear polarisierten Strahlung, in den Photochloridschichten sowohl positive als negative dichroitische Effekte hervorzurufen, nimmt nach abnehmenden Wellenlängen ab.

A. Die Farbenanpassung der Photochloride.

Diese Resultate der Beobachtung geben ohne weiteres die Deutung für die von Seebeck zuerst bemerkte Eigenschaft der Photochloride, die Farbe des Erregungslichtes anzunehmen.¹⁾ Von Wiener wurden die Farbenänderungen als Körperfarben und nicht als Interferenz- oder Schillerfarben gedeutet, und darauf zurückgeführt, daß die Lichtabsorption spezifisch in dem Spektralgebiet der Erregungsfarbe abnimmt. In weiterer Ausbildung dieses Gedankens schlug Wiener ein Verfahren zur Photographie in natürlichen Farben vor, welches auf der selektiven Ausbleichung eines schwarzen Gemisches von rot-, grün- und blauabsorbierenden Farbstoffen beruhte. Dieser Vorschlag ist dann auch technisch in dem sogenannten Ausbleichverfahren verwertet worden.

1) Vergl. die Literatur: Verh. 21. S. 479. 1919.

Die unter 2. beschriebene Verschiebungsregel zeigt nun, daß die Tendenz der Photochloride zur Farbenanpassung im Prinzip viel idealer ist, als die im Ausbleichverfahren ermöglichte. Denn durch die mit der Aufhellung in der Erregungsfarbe verbundene gleichzeitige Dunkelung in den benachbarten Spektralgebieten wird nicht nur eine vermehrte Durchlässigkeit für das Licht der Erregungsfarbe, sondern auch noch eine verstärkte Absperrung gegen falsches Licht erreicht. Hierzu ist ein Farbstoffgemisch nicht befähigt, da die Absorptionen der nicht ausbleichenden Farbstoffe unverändert bleiben.

In Wirklichkeit werden aber die Farben von den Photochloriden nicht sehr richtig abgebildet. Denn erstens zeigt die unter 5. formulierte Beobachtung, daß bei länger dauernder Belichtung mit einer Farbe eine Tendenz zur Aufhellung auch in anderen Spektralgebieten einsetzt, wodurch das Spektralgebiet in der Abbildung verbreitert wird. Dann aber haben die Photochloride eine charakteristische rötliche Eigenfarbe, da sie vom Grün an stark absorbieren. In diesem Gebiet sind nun aber gerade die Systeme für die aufhellende Wirkung des Lichtes viel unempfindlicher, so daß sehr lange Belichtungen nötig sind, um die Absorption so weit herunter zu drücken, daß die Farbe der Schichten im weißen Licht einen blauen oder grünen Ton annimmt. Umgekehrt findet eine Aufhellung im Rot und Gelb sehr leicht statt und bewirkt gleichzeitig eine Verdunklung im Blau. Die schon an und für sich rötlich gefärbten Schichten nehmen daher auch schon bei schwachen roten und gelben Belichtungen die Erregungsfarbe an.

Auf diese Unterschiede in den verschiedenen Spektralgebieten ist in den früheren Mitteilungen schon mehrfach hingewiesen. Sie lassen sich aber durch die neuen Beobachtungen der vorigen Kapitel viel besser übersehen. Ob sich mit Photochloridschichten überhaupt eine gleichmäßige über das ganze sichtbare Spektrum verteilte Farbenanpassung erreichen läßt, scheint nach den bisherigen Beobachtungen höchstens unter Anwendung von Sensibilisatoren mit ganz neuen Eigenschaften möglich.¹⁾

B. Der indirekte Effekt.

Als indirekter Effekt wurde in der zweiten Mitteilung die Tatsache bezeichnet, daß natürliche und polarisierte Strahlung

1) Vgl. Anmerkung am Schluß.

derselben Energie auf die Photochloridschicht Wirkungen ausübt, die auch mit bloßem Auge als voneinander verschieden erkannt werden. Es wurde schon im Kapitel III der vorstehenden Mitteilung, in dem gezeigt wurde, daß zirkular polarisiertes Licht ebenso wirkt, wie natürliches, darauf hingewiesen, daß die zuerst ausgesprochene Vermutung, daß es sich hier um Verarmungserscheinungen handelt, wahrscheinlich nicht zutrifft, weil der indirekte Effekt schon bei sehr schwachen Belichtungen auftritt. Außerdem zeigen die S. 712 mitgeteilten photometrischen Messungen, daß auch bei Eintritt der Sättigung im Rot die Gesamtabsorption noch stark ist.

Die Messungen über den Verlauf des Dichroismus mit der Bestrahlungsdauer geben nun ohne weiteres eine Deutung für den

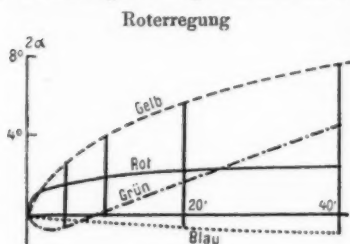


Fig. 19.

Effekt, wie aus Fig. 19, in welcher die Dichrometerablesungen im Verlauf einer Rotbelichtung wiedergegeben sind, zu ersehen ist. Für natürliches Licht von der Intensität I_n kann man zwei senkrecht zueinander polarisierte Belichtungen mit der Intensität $I_n/2$ setzen. Die dichroitischen Wirkungen erscheinen in natürlichem Licht ebenso, als ob sie in allen Richtungen von der Intensität $I_n/2$ ausgeübt worden wären. Linear polarisiertes Licht von der Intensität I_p bewirkt die seiner Intensität entsprechenden dichroitischen Effekte. Diese Aufhellungen und Verdunklungen erscheinen aber dem Auge im natürlichen Licht nur halb so stark.

Wir vergleichen also beim indirekten Effekt die halben Absorptionsveränderungen für I_p (oder t) mit den ganzen für $I_n/2$ (oder $t/2$). Falls der Verlauf der Kurven linear wäre, würde man keinen Unterschied bemerken. Die Fig. 19 zeigt aber, daß ein Unterschied vorhanden ist. In der Tabelle ist für 10, 20 und 40 Minuten [oder $I = 10, 20$ und 40^1] die Wirkung auf das Auge für natürliches und polarisiertes Licht zusammen-

1) Es wird hier vorläufig die Annahme gemacht, daß die dichromatischen Kurvenbilder bei wachsender Erregungsintensität (I) dieselben sind wie bei wachsender Erregungsdauer (t).

gestellt, wie sie sich aus den Schnittpunkten der betreffenden Ordinaten mit den Kurven ergibt. Es geht daraus hervor, daß in allen Fällen für Rot und Gelb in natürlichem Licht ein größerer Wert herauskommt, im Grün ein kleinerer und im Blau eine stärkere Verdunklung.

Bestr.- Zeit	Strahlungs- zone	rot	gelb	grün	blau
10	natürl.	+ 8	+ 13	- 4	- 1,0
	polar.	+ 5	+ 10	+ 0,5	- 0,5
20	natürl.	+ 10	+ 20	+ 1	- 2,0
	polar.	+ 6	+ 14	+ 4	- 1,5
40	natürl.	+ 12	+ 28	+ 8	- 3
	polar.	+ 6	+ 19	+ 12	- 2

Dies steht auch in Übereinstimmung mit der Erfahrung: Die mit natürlichem oder zirkular polarisiertem Licht bestrahlten Felder erscheinen in den helleren schwach absorbierten roten und gelben Farben heller und im Grün und Blau etwas dunkler als die mit linear polarisiertem Licht bestrahlten. Die geringen, aber vollkommen sicher nachweisbaren Unterschiede sind photographisch nicht gut wiederzugeben.

C. Die anomalen Farben im Polarisationsmikroskop.

In der zweiten Mitteilung über den neuen Effekt wurde kurz berichtet, daß die mit polarisiertem Licht bestrahlten Farbstoffschichten im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicols verschiedene Farben zeigten, wenn in der Diagonalstellung des Präparates die *c*-Richtung und *m*-Richtung miteinander vertauscht wurden. Auf S. 686 der vorstehenden Arbeit wurde gezeigt, daß dies auch bei den Photochloridschichten der Fall ist, und daß diese anomalen Farbenercheinungen immer auftreten, wenn die linear polarisierte Strahlung überhaupt spezifisch auf lichtempfindliche Schichten einwirkt. Unter Verwendung des $\frac{1}{2}$ λ -Glimmerdoppelsystems bei der Erregung bilden sie den empfindlichsten qualitativen Nachweis überhaupt für das Auftreten des neuen Effektes.

Die quantitativen Messungen der Doppelbrechungen im Kapitel VII B zeigten nun, daß es sich hier nicht um wahre Interferenzfarben handeln kann, da die Phasenveränderung in allen Fällen so gering ist, daß die Interferenzfarbe nur ein dunkles Grau ist. Dagegen gab die Dispersion des Dichroismus

die Deutung für die Erscheinungen, in Verbindung mit der optischen Aktivität des Bindemittels Gelatine oder Kollodium.

Dies geht aus Folgendem hervor. Die große Achse der Schwingungsellipse (Fig. 9) erhält je nach dem Vorzeichen des Dichroismus eine Neigung nach der *e*-Richtung oder *m*-Richtung des diagonal über dem Polarisator liegenden Objektes, und wenn der Analysator genau unter 90° zum Polarisator eingestellt ist, erscheint das Gesichtsfeld für eine Farbe um so mehr aufgehellt, je größer dieser Winkel ist.

Diese Neigungen der Schwingungsellipsen müßten für die beiden Stellungen symmetrisch nach beiden Seiten der Analyseebene liegen, doch wird diese Symmetrie durch die natürliche Drehung der Polarisationssebene aufgehoben.

Diese hatte für eine der untersuchten Schichten nach folgender Tabelle von Rot nach Blau ansteigende Werte nach links

Rot	Gelb	Grün	Blau
- $0,06^\circ$	- $0,06^\circ$	- $0,07^\circ$	- $0,12^\circ$

Im Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Nicols setzen sich die Farben zusammen aus den Quadrat des Sinus der Neigungen der Schwingungsellipsen für die verschiedenen Farben, zu denen sich die optischen Drehungen mit den richtigen Vorzeichen addieren. Sie sind also unsymmetrisch verteilt, wenn die *e*-Richtung unter $+45^\circ$ oder -45° zur Polarisationssebene des Polarisators orientiert ist. Die Mischfarben müssen also verschieden sein.

Die Unterschiede sind deutlich. Sie erscheinen durch Kontrastwirkung besonders stark, wenn zwei Felder, in denen die *e*-Richtung die verschiedene Orientierung zeigen, dicht aneinander stoßen. Dies ist nun der Fall, wenn eine Schicht hinter dem $\frac{1}{2}$ λ -Glimmerdoppelsystem bestrahlt wurde. Es ist dies die Ursache für die anomalen Farbenercheinungen, welche in diesem Fall im Polarisationsmikroskop beobachtet werden.

IX. Schluß.

Die Veränderungen, welche die polarisierte Bestrahlung in den Photochloridschichten bewirkt, wurden in den vorangehenden Kapiteln etwas ausführlicher besprochen als es vielleicht das Interesse des speziellen Falles erforderte. Dies schien aber schon aus dem Grunde berechtigt, weil hier Erscheinungen vorliegen, welche bisher überhaupt noch nicht bekannt waren.

Ein weiterer Grund hierfür ist aber die Tatsache, daß die Farbenanpassungen der Photochloride und ihre Variation durch polarisierte Bestrahlung wahrscheinlich nur ein Spezialfall einer viel allgemeineren Lichtwirkung ist. Mit der experimentellen und theoretischen Aufklärung würde dadurch der Schlüssel zu einigen anderen photochemischen Problemen gefunden sein. Es sollen in diesem Zusammenhang nur kurz zwei Beobachtungen mitgeteilt werden, deren genauere Beschreibung an anderer Stelle erfolgt.

1. Auch bei den früher beschriebenen Farbstoffschichten wurden neben dem Ausbleichen Andeutungen von Farbenanpassungen, welche im polarisierten Licht dichroitisch waren, aufgefunden, und weitere Versuche deuten darauf hin, daß gerade diese Veränderungen als die primäre Lichtwirkung aufzufassen sind, während der leicht beobachtbare Ausbleichvorgang nur ein sekundärer Prozeß ist. Es führt diese Beobachtung direkt in das wichtige Gebiet der photochemischen Veränderung der Farbstoffe.

2. Mit dem empfindlichen Halbschattendichrometer wurden unzweifelhafte dichroitische Effekte festgestellt, als unbelichtete Chlorsilber- und ungeriffte Bromsilberemulsionsplatten der polarisierten kurzwelligen Strahlung ausgesetzt wurden. Dies steht in naher Beziehung zu den photographischen Prozessen. Die außerordentlich geringen Lichtintensitäten, welche nach S. 710 schon hinreichen, um meßbare dichroitische Effekte hervorzurufen, zeigen, daß wir in diesen ein Mittel besitzen, um noch solche Lichtwirkungen in photographischen Schichten direkt sichtbar zu machen, bei denen es bis jetzt nur durch die „Entwicklung“ möglich war. Es besteht die Hoffnung, daß hierdurch das „latente“ photographische Bild veranlaßt wird, seine Verborgenheit aufzugeben.

Alle bisher beschriebenen Erscheinungen wurden an festen Schichten beobachtet. Wie sich feuchte Gallerten verändern, in denen der neue Effekt auch auftritt, muß die weitere quantitative dichrometrische Untersuchung zeigen. In flüssigen Systemen wurden sie bis jetzt noch nicht aufgefunden, wie aus folgenden orientierenden Versuchen hervorgeht.

In diesen Fällen war ein dauernd gerichteter Effekt von vornherein nicht zu erwarten, dagegen konnte ein dichroitischer Momentaneffekt auftreten. Um diesen beobachten zu können,

wurde eine Küvette mit einer absorbierenden Lösung im Dichrometer selbst mit intensivem linear polarisiertem Licht bestrahlt, welches seitlich unter 45° einfiel, so daß die Schwingungsrichtung des Lichtes senkrecht zur Blickrichtung im Dichrometer lag. Falls die absorbierende Flüssigkeit dadurch dichroitisch wird, müßte die optische Achse unter 45° zur Schwingungsrichtung des Polarisators des Halbschattenapparates liegen. Der Dichroismus ließe sich also durch eine Drehung der Polarisationssebene feststellen.

Zur Untersuchung kamen einige fluoreszierende und nicht fluoreszierende Farbstoffe mit und ohne Gelatinezusatz. Es konnte aber bis jetzt in keinem Fall ein dichroitischer Effekt beobachtet werden, trotzdem die Empfindlichkeit der Apparatur auch während der Bestrahlung noch so groß war, daß eine Veränderung der Analysatorrichtung um $0,02^\circ$ noch erkannt wurde.

Es ist beabsichtigt, eine Methode von hoher Empfindlichkeit auszubilden, um nach Absorptionsverschiebungen, die durch einfallendes natürliches Licht bewirkt werden, zu suchen. Es ist zu erwarten, daß dadurch eine Reihe photochemischer Probleme gefördert werden. Dasselbe gilt für Fragen über die Veränderlichkeit der Absorption, unter denen nur die häufige Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes erwähnt sei.

Die vorstehenden Ausführungen bezwecken in erster Linie eine Mitteilung der neuen Beobachtungen. Nur kurz wurde an wenigen Stellen auf eine Deutung eingegangen. Es soll hierfür auf die Diskussionen in der dritten Mitteilung (a. a. O.) verwiesen werden.¹⁾ Eine Erklärung der Beobachtungen auf chemischem Wege scheint nach der Auffindung der inversen Effekte, und bei dem quantitativen Verlauf der ganzen Erscheinung kaum mehr möglich. Dagegen gelingt bei Annahme von mechanischen Veränderungen der Systeme, die durch Verschiebungen elektrischer Ladungen hervorgerufen werden, eine Deutung zwanglos mittels zusammenhängender Komplexe, welche in allen Farben absorbieren. Andeutungen über die Art, wie man sich solche Komplexe vorstellen kann, und wie sie sich photokinetisch verändern, wurden schon in den früheren Mitteilungen gemacht. Über die speziellen Eigenschaften dieser Gebilde, welche scheinbar häufig bei photochemischen Vorgängen

1) Vgl. Anm. am Schluß.

auftreten und welche in Beziehung zur Morphologie der Kolloide stehen, soll an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden.

X. Zusammenfassung.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgender Weise zusammenfassen.

1. Die Methoden zur qualitativen Untersuchung der Wirkung linear polarisierten Lichtes auf lichtempfindliche Schichten wurden verbessert. Sie wurden speziell zur Kenntnis der Veränderung von Photochloridschichten in Gelatine angewandt.

2. Die Wirkung von zirkular polarisiertem Licht wurde als gleichartig mit der Wirkung natürlichen Lichtes erkannt. Beim Vergleich von Bestrahlungen mit linear und zirkular polarisiertem Licht gleicher Stärke ergaben sich Unterschiede der Farbennuance, welche mit bloßem Auge festgestellt werden konnten. Dies entspricht dem früher beschriebenen indirekten Nachweis der spezifischen Wirkung linear polarisierten Lichtes.

3. Es wurde eine Anordnung zur Beobachtung eines Transversaleffektes senkrecht zur Bestrahlungsrichtung beschrieben.

4. Durch die Transversalbeobachtung wurde festgestellt, daß nur dann die lichtempfindliche Schicht dichroitisch und anisotrop wird, wenn der elektrische Vektor der erregenden Strahlung eine Komponente in der Schichtebene hat.

5. Die optische Achse der durch die Bestrahlung entstehenden neuen anisotropen Gebilde liegt in der Richtung des elektrischen Vektors. Wenn man diese Richtung in der Schicht als die *e*-Richtung, die dazu senkrechte als die *m*-Richtung bezeichnet, schwingt der außerordentliche Strahl in der *e*-Richtung.

6. Durch seitliche Belichtung der Schichten mit natürlichem Licht erhalten sie dauernd anisotrope Eigenschaften. Dies Resultat war nach 4. vorauszusehen.

7. Bei der natürlichen farbigen Erregung von Photochloridschichten und bei der nachfolgenden Beobachtung in den verschiedenen Farben wurde festgestellt, daß regelmäßig eine Aufhellung eintrat, wenn Erregungs- und Beobachtungsfarbe übereinstimmen, eine Verdunklung, wenn sie verschieden sind (Absorption-Verschiebungsregel).

8. Dieses Resultat wurde für Rot, Grün und Blau subjektiv, photographisch und spektrophotometrisch bestätigt.

9. Bei der Bestrahlung von Photochloridschichten mit farbigem linear polarisiertem Licht wurden in der Erregungsfarbe normale oder positive dichroitische Effekte, in anderen Farben, besonders im Blau, inverse oder negative dichroitische Effekte subjektiv und photographisch festgestellt. Der Dichroismus ist positiv, wenn der in der *e*-Richtung schwingende Strahl schwächer absorbiert wird, als der in der *m*-Richtung schwingende.

10. Zur quantitativen Beobachtung des Dichroismus wurde eine neue dichrometrische Methode auf Grund eines Halbschattenprinzips ausgearbeitet, welche noch Helligkeitsunterschiede von weniger als 0,1 Proz. zu messen gestattet. Die gewöhnlichen subjektiven photometrischen Methoden werden dadurch an Genauigkeit um das Zehn- bis Hundertfache übertroffen.

11. Die quantitativen dichrometrischen Messungen zeigten, daß der Verlauf des Dichroismus mit zunehmender Erregungsdauer für die verschiedenen Erregungs- und Meßfarben ein ganz spezifischer war.

12. Es ergab sich das allgemeine Resultat, daß der Dichroismus stets positiv war, wenn Erregungs- und Meßfarbe übereinstimmten. Im Anfang der Erregung war er für alle erregungsfremden Farben negativ. Bei länger dauernden Bestrahlungen können sich die inversen Effekte in normale und im Blau der normale Effekt in einen inversen umkehren.

13. Schon bei Belichtungszeiten von weniger als 0,04 Sek. lassen sich im Dichrometer Veränderungen der Schicht feststellen. Es ist dies eine Empfindlichkeit, welche in der Größenordnung der photographischen liegt.

14. Die Veränderung der Doppelbrechung mit der Bestrahlungsdauer wurde mit einem Kompensator gemessen. Sie ist für die verschiedenen Farben eine verschiedene. Es können ähnlich wie beim Dichroismus Umkehrungen des Vorzeichens des Charakters der Doppelbrechung auftreten. Wenn der kleinere Brechungsexponent in der *e*-Richtung liegt, ist der Charakter negativ.

15. Die Babinetsche Regel über den Zusammenhang zwischen Dichroismus und Doppelbrechung gilt nur für die Meßfarben Rot und Blau.

16. Es wurden schwache Veränderungen des Dichroismus

und der Doppelbrechung nach der Belichtung als Nachwirkungen im Dunkeln festgestellt.

17. Auf Grund der dichrometrischen Messungen und der quantitativen Beobachtungen konnten einige Farbenveränderungen belichteter Photochloridschichten gedeutet werden. Es sind dies die bekannten Farbenanpassungen, die verschiedenen Farbtönen beim indirekten Effekt und die verschiedenen Farben bei der Beobachtung der belichteten Schichten im Polarisationsmikroskop.

18. Es wurde auf einige Einzelversuche hingewiesen, welche eine Übertragung der Beobachtungen an Photochloriden auf andere wichtige photochemische Prozesse aussichtsreich erscheinen lassen.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. Pohle sage ich an dieser Stelle für seine verständnisvolle Hilfe bei den Versuchen meinen Dank.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 6. Mai 1920.)

Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung der vorliegenden Mitteilung ergaben sich einige weitere experimentelle Resultate, welche die Farbenveränderungen bei der Erregung durch farbiges Licht auf die Farbenverschiedenheiten in kolloiden Metallen zurückzuführen erlauben. Hierbei boten die näher studierten Veränderungen des Dichroismus bei verschiedenen Nachbehandlungen der polarisiert erregten Schichten wertvolle Anhaltspunkte. Die in der III. Mitteilung vorgeschlagene Deutung der Effekte konnte so auf bekannte Erscheinungen zurückgeführt werden. Hierüber soll in kurzer Zeit berichtet werden.

Die im Text auf S. 717 diskutierte Möglichkeit der brauchbaren Farbenwiedergabe mittels farbenempfindlicher Photochloride ist bei der Abbildung eines Spektrums mit polarisiertem Licht und Betrachtung der erregten Stelle im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nikols praktisch erreichbar. Die nicht erregten isotropen Teile der Schicht sind dann dunkel und das Spektrum erscheint in leuchtenden Farben auf dunklem Grund. Es liegt hier im Prinzip eine neue Methode zur Photographie in natürlichen Farben vor.

**2. Die Aufrechterhaltung der negativen
Erldladung, das Grundproblem der lufterlektrischen
Forschung. (Bemerkungen zur gleichbetitelten
Arbeit des Hrn. R. Seeliger¹⁾;
von E. Schweidler.**

Inhaltsübersicht: 1. Einleitung. 2. Eberts Theorie. 3. Die Hypothese negativer Korpuskularstrahlung und ihre experimentelle Prüfung. 4. Korpuskularstrahlung und Ionisierung der Atmosphäre. 5. Vereinfachtes Schema der Typen möglicher Theorien. 6. Experimentelle Wege zur Klärung des Problems.

1. Einleitung.

In der genannten Arbeit geht Seeliger davon aus, daß das Grundproblem der lufterlektrischen Forschung, die Erklärung des „Gegenstromes“, d. i. des Vorganges, durch den die negative Ladung der Erde und damit das elektrische Feld der Atmosphäre trotz des Bestehens des die felderzeugenden Ladungen ausgleichenden Leitungsstromes aufrecht erhalten wird, bisher ungelöst ist, ja daß den bis jetzt vorliegenden Lösungsversuchen derartige Bedenken gegenüberstehen, daß vielleicht sogar prinzipiell neue, derzeit noch unbekannte Naturvorgänge als Ursachen heranzuziehen wären. Um sich in seiner Kritik nicht auf die zufällig von verschiedenen Autoren bisher vertretenen Hypothesen beschränken zu müssen, stellt Seeliger ein wesentlich von geometrischen Gesichtspunkten ausgehendes Schema der *überhaupt denkbaren Theorien* auf und gelangt so zunächst zu 21 möglichen „einfachen“ Theorien, zu denen noch 8 „Kombinations“theorien hinzukommen. Die Diskussion der physikalischen Zulässigkeit, d. i. Vereinbarkeit mit bereits empirisch festgestellten Tatsachen, führt ihn dann zum Ergebnis, daß von den 21 einfachen Theorien bloß noch *drei* in Betracht kommen: nämlich die in

1) R. Seeliger, Ann. d. Phys. 62. S. 464 1920.

seinem Schema mit I 3 *p* (oder für gewisse Gebiete mit II 3 *p*) bezeichnete, die im wesentlichen der Ebertschen Theorie eines Konvektionsstromes positiver Elektrizität infolge aufsteigender Luftbewegung entspricht, sowie die beiden Formen II 13 *pn* und II 13 *nn*, die eine Zufuhr negativer Ladungen zur Erde an ausgezeichneten Stellen (in den Polargebieten) durch negative Korpuskularstrahlen annehmen und damit entweder eine Zufuhr positiver Ladung durch positive Korpuskularstrahlen zu den höchsten Schichten der Atmosphäre oder eine Elektronenabgabe dieser Schichten nach außen verbunden denken. Alle anderen Formen werden abgelehnt, speziell die Korpuskularstrahlentheorien der Type I und zwar diese hauptsächlich auf Grund der negativen Ergebnisse von Versuchen, die ich¹⁾ zur Prüfung dieser Hypothese angestellt hatte. Analoge Versuche im Polargebiete wären nach Seeliger ein „experimentum crucis“ dafür, ob eine der beiden Formen II 13 *pn* oder II 13 *nn* tatsächlich die Lösung des Problemes bringt.

Die formale Gruppierung Seeligers erscheint mir nun sehr zweckmäßig, da sie wirklich alle denkbaren Formen theoretischer Erklärungsversuche umfaßt und übersichtlich ordnet; in sachlicher Beziehung, insbesondere bezüglich der Unterscheidung von schon jetzt abzulehnenden und von derzeit noch zulässigen Theorien möchte ich aber im folgenden einen teilweise abweichenden Standpunkt vertreten.

2. Eberts Theorie.

Bezüglich dieser Theorie gibt Seeliger zu, daß das Produkt qv aus räumlicher Ladungsdichte q und vertikaler Geschwindigkeit v nach aufwärts in höheren Luftschichten unmöglich den Wert annehmen könne, der zur Deckung des normalen vertikalen Leitungsstromes (etwa $7 \cdot 10^{-7}$ stat. Einh. pro qcm) notwendig wäre. Für die tieferen Luftschichten hält er aber einen zwingenden Gegenbeweis als noch nicht erbracht und bezeichnet speziell Gegengründe allgemeiner Natur, die Swann angeführt hatte, als nicht bindend.

Nun lassen sich aber die quantitativen Verhältnisse beim vertikalen Konvektionsstrom viel schärfer fassen, als es bisher

1) E. v. Schweidler, Wien. Ber. 127. S. 515. 1918.

geschehen ist, wenn man eine von W. Schmidt¹⁾ eingeführte Größe, den sogenannten „Austausch“ darauf anwendet.

Bezeichnet nämlich s die in der Masseneinheit Luft enthaltene Menge irgendeines Quantums (materielle Beimengung, Energie, elektrische Ladung, Bewegungsgröße usw.), das an der Luft haftet und mit ihr sich bewegt, ds/dz den Differentialquotienten nach der aufwärts gerichteten z -Koordinate, dann läßt sich nach Schmidt die Dichte Ξ des aufwärts gerichteten Konvektionsstromes darstellen durch:

$$\Xi = -A \frac{ds}{dz},$$

worin A eine nur von der Luftbewegung abhängige Größe von der Dimension $[m l^{-1} t^{-1}]$ ist, die als „Austausch“ bezeichnet wird. Aus verschiedenen meteorologischen Daten (z. B. der vertikalen Verteilung der Windgeschwindigkeit oder der Temperatur) leitet Schmidt ab, daß in den uns zugänglichen Atmosphärenschichten der numerische Wert von A zwischen etwa 50 und 100 $g\ cm^{-1}\ sec^{-1}$ liegt und nur in unmittelbarer Bodennähe (etwa bis 10 m) auf die Größenordnung 1 sinkt. In guter Übereinstimmung damit stehen die Ergebnisse über die vertikale Verteilung radioaktiver Zerfallsprodukte in der Atmosphäre nach den Berechnungen von Schmidt und Hess.²⁾

Führt man statt s , des Gehaltes der Masseneinheit, die Raumdichte ρ ein, so tritt an Stelle von A der Zahlenwert 800 A. Für den Ebertschen Konvektionsstrom erhält man daraus folgendes numerische Resultat — bei absichtlich günstigen Annahmen:

In der Schichte von $z = 0$ bis $z = 1,5 \cdot 10^5$ cm kann die mittlere Raumdichte der positiven Ladung auf Grund von Ballonbeobachtungen des Potentialgefälles rund $\bar{\rho} = 1,3 \cdot 10^{-9}$ stat. Einh./cm³ gesetzt werden.³⁾ Wird zunächst lineares Dichtengefälle angenommen und ρ_1 in der Höhe $z = 1,5$ km gegen ρ_0 vernachlässigt, so wird $\rho_0 = 2\bar{\rho}$ und $\frac{d\rho}{dz} = -1,7 \cdot 10^{-14}$;

1) W. Schmidt, Wien. Ber. 126. S. 757. 1917; vgl. auch W. Schmidt und F. V. Hess, Phys. Ztschr. 19. S. 109. 1918.

2) a. a. O.

3) Vgl. E. v. Schweidler und K. W. F. Kohlrausch, Handbuch der Elektr. von L. Graetz, III. Band. S. 253.

mit dem oberen Grenzwerte $A = 100$ berechnet sich daraus $\mathcal{E} = 1,4 \cdot 10^{-9}$ stat. Einh./cm²

Bei Annahme *nichtlinearer* Dichtegefälles wird das Resultat nur ungünstiger, da bei gegebenem \bar{q} der Differentialquotient dq/dz notwendig in dem einen Höhenbereich erniedrigt werden muß, wenn er im andern erhöht eingesetzt wird.

Selbst in der untersten $1\frac{1}{2}$ km hohen Luftschichte ist also der Ebertsche Strom ($\leq 1,4 \cdot 10^{-9}$) klein gegen den Leitungsstrom (rund $7 \cdot 10^{-7}$); noch weit größer wird die Abweichung für die höheren Schichten. Damit scheidet die Ebertsche Theorie für alle Höhen, die größer als nur wenige hundert Meter sind, gänzlich aus.

3. Die Hypothese negativer Korpuskularstrahlung und ihre experimentelle Prüfung.

Wie schon erwähnt, lehnt Seeliger derartige Hypothesen für *unsere Breiten* ab wegen der negativen Ergebnisse meiner Versuche. Deren Prinzip ist das folgende: ein Luftkondensator besteht aus einer massiven Innenbelegung, die isoliert und mit einem Elektrometer verbunden ist, und einer dünnen Außenbelegung, die auf konstantes Potential $\pm E$ geladen wird. Über den Sättigungsstrom $\pm i_s$, der infolge dieses elektrischen Feldes und der natürlichen Ionisierung im Luftzwischenraum zur Innenelektrode fließt, lagert sich der hypothetische Korpuskularstrom $-y$, entsprechend dem in der Innenelektrode *absorbierten* Betrage der Strahlung. Meinen experimentellen Befund, der für y keinen die Beobachtungsfehler übersteigenden Wert lieferte, möchte ich nicht für so bindend halten, als dies Seeliger annimmt; das Nichtvorhandensein einer negativen Korpuskularstrahlung konnte ich nur mit zwei Einschränkungen folgern, nämlich: 1. die hypothetische Strahlung besitzt einen Massenabsorptionskoeffizienten μ/q , der entweder so groß ist, daß die dünne Außenbelegung, bzw. Fensterglas und gleichartige Hindernisse die Strahlung bis zur Unmerklichkeit abschwächen, oder so klein ist ($\mu/q < 3 \cdot 10^{-4}$ cm²/g), daß der absorbierte Betrag unmerklich bleibt; 2. es wird vorausgesetzt, daß die negative Aufladung der Innenbelegung durch die absorbierte Strahlung nicht etwa zufällig kompensiert wird durch eine an ihr erregte sekundäre Elektronenemission. Die experi-

mentelle Begründung dieser Voraussetzung (durch einige Versuchsreihen mit verschieden dicker Innenbelegung) ist wohl kaum ausreichend für ein abschließendes Urteil.

Dementsprechend erscheint mir das Resultat vom rein experimentellen Standpunkt aus als noch kein endgültiges; Wiederholung der Versuche mit verbesserter Anordnung (siehe weiteres hierüber in Abschnitt 6) wäre abzuwarten. Ebenso würde mir daher auch bei negativem Ausfall ähnlicher Versuche in Polargebieten dies noch nicht als ein gegen die von Seeliger vorläufig zugelassenen Theorien der Typen II 13_{pn} und II 13_{nn} entscheidendes „experimentum crucis“ gelten.

4. Korpuskularstrahlung und Ionisierung der Atmosphäre.

Während mir nach den vorstehenden Ausführungen das unmittelbare Versuchsergebnis nicht genügend beweiskräftig für das Nichtvorhandensein einer negativen Korpuskularstrahlung in mittleren Breiten zu sein scheint, finde ich in den Konsequenzen, zu denen diese Hypothese in bezug auf die Ionisierung der Atmosphäre führt, eine unüberwindliche Schwierigkeit, die weder in niederen noch in hohen Breiten die Existenz einer solchen Strahlung als möglich erscheinen läßt.

Zur Deckung des normalen Leitungsstromes müßten nämlich rund 1500 Elektronen pro qcm und sec eine horizontale Fläche in Bodennähe durchsetzen und es erhebt sich die Frage, ob ein so starker Korpuskularstrom ohne sehr große Ionisierung der Luft denkbar ist. In der früher erwähnten Arbeit¹⁾ habe ich diese Bedenken bereits erwähnt und dazu angewandt, den Bereich, innerhalb dessen die Massenabsorption der hypothetischen Strahlung noch liegen könnte, noch weiter einzuschränken als auf Grund der experimentellen Ergebnisse. Ich kann aber heute die dort ausgeführten Überlegungen in dieser Form nicht mehr aufrecht erhalten, da ich zugeben muß, mich der von Lenard²⁾ beanstandeten Unklarheit in der Fassung des Absorptionsbegriffes ebenfalls schuldig gemacht zu haben. Mit der auf Grund der Darstellung Lenards ge-

1) E. v. Schweidler, a. a. O., Abschn. 4.

2) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten, Heidelberg 1918.

klärteren Auffassung komme ich aber zu keinem besser befriedigenden Ergebnis.

Bezeichnet man mit Lenard¹⁾ durch s die Zahl der von einem bewegten Elektron auf der Längeneinheit seiner Bahn in Luft normaler Dichte erzeugten Ionenpaare („*summarische differentiale Sekundärstrahlung*“ bei Lenard), so ist auf Grund mehrerer übereinstimmender Versuchsergebnisse¹⁾ für schnelle β Strahlen s etwa von der Größenordnung 50 cm^{-1} . Trennt man s in zwei Bestandteile: s' („*reine differentiale Sekundärstrahlung*“) und s'' (Tertiärstrahlung), so ist nach Lenard²⁾ mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß bei Annäherung an volle Lichtgeschwindigkeit die Größe s' (bzw. der „sekundärstrahlende Querschnitt“ einer Luftmolekel) auf den Wert Null abnimmt, dagegen die mittlere Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen und damit die Tertiärstrahlung derart anwächst, daß die Größe s einem Grenzwert von etwa 40 cm^{-1} zustrebt. Während man also für die *Absorption* einen beliebigen kleinen Wert erhält durch die Annahme einer der *LG* hinreichend nahekommenden Strahlgeschwindigkeit³⁾, läßt sich auf Grund der

1) P. Lenard, a. a. O., Taf. VII.

2) Ebenda, S. 145. 173. 181.

3) Lenard vermeidet absichtlich alle Extrapolationen auf Grund empirischer Formeln oder theoretischer Voraussetzungen. Will man aber notgedrungen zu diesem Auskunftsmittel für hypothetische Strahlen eines bisher unbekannten Geschwindigkeitsbereiches greifen, so bietet die Tatsache einen Anhaltspunkt, daß bei den schnellsten beobachteten Strahlen (von etwa $0,8-0,99 \text{ LG}$) das Produkt $P^{1/2} Q_a$ (wobei P die Voltgeschwindigkeit und Q_a der absorbierende Querschnitt in Einheiten des gaskinetischen Querschnittes ist) leidlich konstant bleibt, etwa mit dem Werte 130. Daraus berechnet sich folgende Tabelle, die einen Überblick gibt über die Eigenschaften, welche eine von außen eindringende oder von hohen Atmosphärenschichten ausgehende Strahlung besitzen müßte, damit sie die Erdatmosphäre ohne zu große Schwächung und das magnetische Erdfeld ohne zu große Ablenkung durchdringen könnte.

Geschwindigkeit	Voltgeschw.	Massenabs. μ/ρ	Halbier. dicke in Luft n. Dichte	$\Phi \cdot R$
$1-10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^7 \text{ V.}$	$15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$	0,36 km	$120\,000 \text{ I} \cdot \text{cm}$
$1-10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^8 \text{ „}$	$2,4 \cdot 10^{-3} \text{ „}$	2,25 „	380 000 „
$1-10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^9 \text{ „}$	$4,8 \cdot 10^{-4} \text{ „}$	11,2 „	$1,2 \cdot 10^6 \text{ „}$
$1-10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{10} \text{ „}$	$8,5 \cdot 10^{-5} \text{ „}$	63 „	$3,8 \cdot 10^6 \text{ „}$
$1-10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{10} \text{ „}$	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ „}$	360 „	$1,2 \cdot 10^7 \text{ „}$

Lenardschen Auffassung bei der Ionisierungsfähigkeit eine gegebene untere Grenze nicht überschreiten.

Ebensowenig führt eine rein theoretische Betrachtung zu einem günstigeren Resultat. Bei hinreichender Annäherung der Strahlgeschwindigkeit an die Lichtgeschwindigkeit wird zwar in bekannter Weise die Masse und die kinetische Energie des bewegten Teilchens unendlich groß; der beim Passieren eines ruhenden Elektrons auf dieses übertragene Energiebetrag bleibt aber endlich, wenn man den von J. J. Thomson¹⁾ aufgestellten und von C. G. Darwin²⁾ und N Bohr³⁾ weiter benützten Ansatz beibehält. Bezeichnen nämlich e und e' die Ladungen eines bewegten und eines ruhenden Teilchens, m und m' ihre Massen, v die Geschwindigkeit und p den Abstand des ruhenden Teilchens von der ungestörten Bahn, so ist hiernach die übertragene Energie:

$$\Delta E = \frac{2m'm^2v^2}{(m+m')^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{p^2v^4}{e^2e'^2} \left(\frac{mm'}{m+m'} \right)^2}.$$

Die Berücksichtigung der Deformation des elektrischen Feldes einer schnell bewegten Ladung ändert hieran nichts. Von diesem Standpunkte aus würde also — im Gegensatz zur Auffassung Lenards — nicht einmal die *primäre* Ionisierung (*reine* differentiale Sekundärstrahlung Lenards) sich ändern, wenn die Geschwindigkeit der *LG* sehr nahe kommt.

Ich möchte die Aufmerksamkeit der Theoretiker auf dem Gebiete der Elektronik auf diesen Punkt lenken und sie bitten, sich zu der Frage zu äußern:

Sind die Vorgänge der Energieübertragung bei der Durchquerung eines Atomes durch äußerst schnelle Elektronen wirklich bereits theoretisch sichergestellt oder ist es doch denkbar, daß bei Berücksichtigung anderer (z. B. magnetischer) Kräfte neben den elektrostatischen oder allenfalls bei der Annahme eines diskreten Feldes eines Elektrons (Einzelkraftlinien im Sinne Lenards) der mittlere Betrag der an das Atom über-

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 23. S. 449. 1912.

2) C. G. Darwin, Phil. Mag. (6) 23. S. 901. 1912.

3) N. Bohr, Phil. Mag. (6) 25. S. 10. 1913.

tragenen Energie verschwindet, wenn die Geschwindigkeit des durchquerenden Elektrons die Lichtgeschwindigkeit erreicht?

Bleibt das oben dargestellte theoretische Ergebnis aufrecht erhalten, dann führt jede Korpuskulartheorie des Gegenstromes (auch solche, die positive Strahlen aufwärts annehmen) zur Konsequenz, daß an den Stellen, wo die Strahlung die bodennahen Luftschichten durchsetzt, eine Ionisierungsstärke von mindestens 60000 Ionenpaaren pro $\text{cm}^3 \text{ sec}$ herrschen muß, gegenüber dem Werte 1—2, der auf Grund direkter Beobachtungen (teilweise auch in Polargebieten!) für die Wirkung einer sehr durchdringenden Strahlung verfügbar bleibt.

5. Vereinfachtes Schema der Typen möglicher Theorien.

Auf Grund der Ausführungen in den vorhergehenden Abschnitten ist gegenüber den Anschauungen Seeligers die Aussicht der theoretischen Erklärung noch verschlechtert, da auch die wenigen von ihm als derzeit noch zulässig bezeichneten Theorien ausscheiden und somit eigentlich gar keine Erklärungsmöglichkeit übrig bleibt. Da nun bei Seeligers mehr geometrischem Einteilungsprinzip die Ablehnung einer bestimmten Type bisweilen nur eine physikalisch spezialisierte Form betrifft und daher in ihrer allgemeinen Gültigkeit zweifelhaft bleiben könnte, soll für einen *vorläufigen* Überblick über logisch und physikalisch zulässige Theorien ein *vereinfachtes* Schema aufgestellt werden.

Die Hauptgruppen, die Seeliger als I und II unterscheidet („dreieckige“ und „viereckige“ Stromschleife) und die ich seinerzeit als Unterabteilungen A und B („an Ort“ und „an entfernter Stelle“) eingeführt hatte, sollen nicht getrennt werden; wir wollen einfach fragen nach der Natur des Gegenstromes an den Stellen, wo er eben wirklich vorhanden ist, also uns auf Gruppe I (bzw. A) beschränken. Ebenso werde die feinere Unterscheidung Seeligers in die Typen I 1, I 2, I 3 — je nach der Lage des Gebietes P , von dem aus die Stromlinien des Gegenstromes zur Atmosphäre A und zum Erdboden E verlaufen, vorläufig zurückgestellt. Nur das *Vorzeichen* der Träger auf der Strecke PE werde zur Teilung in Hauptgruppen verwendet, die dann wie bei Seeliger durch p und n bezeichnet werden. Daneben werde aber die *physikalische* Natur des Vor-

ganges, d. h. die *treibenden Kräfte* in den Vordergrund gestellt. Als mögliche Triebkräfte sollen angenommen werden: a) elektrisches Feld; b) Trägheitsbewegung; c) Gravitation; d) selektive Kräfte, die speziell auf die Ladungsträger des Gegenstromes wirken (z. B. Strahlungsdruck); e) mechanische Konvektion durch Luftbewegung. Sogenannte „Kombinations“-theorien sollen als gleichzeitig gültige einfache Theorien aufgefaßt und daher nicht weiter unterschieden werden.

Man erhält also das Schema:

Triebkraft	Ladung der Träger	
	positiv	negativ
a) Elektrisches Feld	ap	an
b) Trägheit	bp	bn
c) Gravitation	—	cn
d) Selektive Kraft	dp	dn
e) Konvektion	ep	—

Bei a) ist natürlich ap und an gleichzeitig erfüllt; bei c) ist wegen der gegebenen Richtung nur cn möglich, bei e) wegen des empirisch festgestellten positiven Vorzeichens der Raumladung nur ep .

Von bereits bekannten Theorien entspricht ($ap + an$) der Hypothese, daß der gestörte Leitungsstrom in Gebieten negativen Potentialgefälles den normalen kompensiere; bn den verschiedenen Formen der Korpuskularstrahltheorien (Simpson, Swann, Schweidler, Seeliger); unter cn wäre die Gerdiensche Theorie des negativen Niederschlages einzureihen und unter ep die Ebertsche Theorie.

Eine Diskussion der physikalischen Zulässigkeit der im Schema angeführten Typen — ohne Beschränkung auf die bisher von verschiedenen Autoren wirklich vertretenen — führt dann zu folgendem Ergebnis:

Gegen ($ap + an$) spricht die Statistik über Häufigkeit und Größe umgekehrt gerichteten Erdfeldes [Simpson¹⁾] an allen luftelektrischen Stationen, mit längeren Beobachtungsreihen;

1) G. C. Simpson, Met. Zeitschr. 30. S. 235. 1913; vgl. auch E. v. Schweidler, Enzykl. d. math. Wiss. VI 1. 9. S. 260.

immerhin wäre eine genauere und ausgedehntere Statistik der „Störungen“ wünschenswert.

Gegen bp und bn sprechen vorläufig vor allem die theoretischen Bedenken, die in Abschnitt 4 ausführlich behandelt sind. Für alle Theorien der Typen cn und dn kann folgende Bedingungsungleichung abgeleitet werden:

Es bezeichne N die in der Volumeinheit enthaltene Ladung (gemessen in Elementarquanten) der negativen Träger des Gegenstromes, V ihre mittlere Vertikalgeschwindigkeit abwärts, n_1 und n_2 die Zahlen der positiven und negativen Ionen und \bar{v} ihre mittlere wahre Geschwindigkeit im Erdfeld; dann muß einerseits $NV = (n_1 + n_2)\bar{v}$ sein, da letztere Größe den vertikalen Leitungsstrom darstellt; andererseits muß, da erfahrungsgemäß die Raumdichte der Ladung in der Atmosphäre positiv ist, die Ungleichung $N < (n_1 - n_2)$ gelten. Daraus folgt.

$$V \gg \bar{v},$$

d. h. die Sinkgeschwindigkeit der Träger muß groß gegen die absolute Geschwindigkeit der Luftionen sein, die bei einer Beweglichkeit von rund $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Volt} \cdot \text{sec}}$ und einem Feld von durchschnittlich 100 V/m von der Größenordnung $1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ist.

Dieser Bedingung genügt z. B. die Gerdiensche Theorie mit fallenden Regentropfen als Trägern — die aber bekanntlich durch den empirischen Nachweis des Überwiegens positiver Regenladungen widerlegt wurde — alle eventuell denkbaren Theorien, die durch seine Schwere sich senkenden oder durch Strahlungsdruck getriebenen kosmischen Staub oder durch Ionenadsorption negativ geladenen tellurischen Staub als Träger annehmen sollten, werden aber durch diese Bedingung unhaltbar. Bei der Type dp , der bisher keine klar formulierte Annahme entspricht, läßt sich allgemein kaum etwas dafür oder dagegen aussagen. Für ep gelten allgemein (auch wenn man andere Träger als die gewöhnlichen Luftionen voraussetzen wollte) die in Abschnitt 2 ausführlich entwickelten Gegengründe.

6. Experimentelle Wege zur Klärung des Problems.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen kann ich die Anschauung Seeligers nicht teilen, daß ein angebbares, ver-

hältnismäßig einfaches „experimentum crucis“ die Entscheidung bringen soll, vielmehr erscheinen mir noch zahlreiche, vorläufig mehr oder minder tastende Versuche und Beobachtungen nötig, um der Lösung allmählich näher zu kommen. Als solche kommen die im folgenden genannten in Betracht.

Zunächst wäre, wie schon erwähnt, zur Prüfung der Theorien vom Typus *a* eine genauere Statistik über Größe und Häufigkeit des gestörten Leitungsstromes wichtig. Die vielfach noch übliche Beschränkung luftelektrischer Messungen auf „störungsfreie“ Tage entspricht nicht mehr den Bedürfnissen der Forschung bei den gegenwärtig im Vordergrund stehenden Problemen.

Für Type *b* wären Versuche zum Nachweis einer sehr durchdringenden Korpuskularstrahlung mit verbesserter Versuchsanordnung fortzusetzen, besonders auch — wie Seeliger hervorhebt — in *Polar Gegenden* oder wenigstens hohen Breiten. Als Verbesserungen wären zu nennen: erhöhte Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers, *größere Masse* der Innenbelegung, Versuche mit Kondensatoren, deren Hohlraum mit *stark verdünnter* Luft erfüllt ist, damit der durch die natürliche Ionisation bedingte Leitungsstrom herabgesetzt wird; vielleicht wäre dann auch das von mir¹⁾ als „Methode des Endpotentials“ bezeichnete Verfahren aussichtsreich, bei dem die äußere Belegung dauernd geerdet bleibt und unmittelbar die Aufladung der Innenbelegung gemessen wird.

Außer solchen Versuchen mit dem „*Absorptionskondensator*“ wie man kurz sagen könnte, sind aber noch andere experimentelle Wege zum Nachweis einer Korpuskularstrahlung denkbar. Nehmen wir z. B. mit Swann an, daß die Luft selbst eine sehr harte β -Strahlung aussendet (sei es eine primäre infolge einer spezifischen Radioaktivität, sei es eine sekundäre, durch einfallende kosmische γ -Strahlen erregte), so ergibt sich die Konsequenz: der luftgefüllte Hohlraum eines Gefäßes verliert negative Ladung in Form der ausgesandten Elektronen, welche die Gefäßwand durchsetzen, und nimmt daher eine positive Raumladung an bis zu einem Betrage, bei dem das

1) E. v. Schweidler, Wien. Ber. 127. S. 515. 1918.

erzeugte radiale Feld einen zur Wand gerichteten positiven Ionenstrom erzeugt, der den Korpuskularstrom gerade kompensiert. Ist eine etwa drahtförmige Innenelektrode vorhanden, so wird bei plötzlicher Einschaltung eines starken Feldes zwischen ihr und der geerdeten Hülle eine Entionisierung des Gasinhaltes stattfinden und zwar wird wegen der positiven Raumladung die an der Innenelektrode abgeschiedene Elektrizitätsmenge größer sein, wenn jene Kathode ist, kleiner, wenn sie Anode ist, also $Q_A > Q_K$. Analog wäre der Sättigungsstrom bei dauernd angelegter Spannung verschieden, nämlich $i_K = i + y$, $i_A = -i$, wenn i den der gewöhnlichen Ionisierung entsprechenden Strom, y den Korpuskularstrom nach außen bezeichnet.

In der Tat erwähnt A. Gockel¹⁾, daß nach seinen Beobachtungen an Wulfschen γ -Strahlelektrometern in der Regel $i_K > i_A$ sei; analog hatte ich²⁾ bei Messungen, die zu anderen Zwecken (Untersuchung der Wiedervereinigung von Ionen) erfolgten, ein Überwiegen von Q_K gefunden. Derzeit noch unveröffentlichte Messungen von Dauerströmen unter variierten Versuchsbedingungen gaben öfters $i_K > i_A$, bisweilen aber auch das entgegengesetzte Resultat. Übrigens glaube ich, wie demnächst an anderer Stelle gezeigt werden soll, daß diese Effekte keineswegs im hier besprochenen Sinne zu deuten sind, sondern als Asymmetrie der Ionenleitung; ich wollte aber auf die prinzipielle Möglichkeit aufmerksam machen, das Vorhandensein dieser Korpuskularstrahlung auf anderem Wege als zuerst besprochen festzustellen.

Endlich kämen noch Anordnungen in Betracht, die durch Stoßionisierung verstärkte Wirkung der hypothetischen Strahlen untersuchen, speziell solche, wie sie V. F. Hess und R. W. Lawson³⁾ zur Zählung der „natürlichen Stöße“ angewandt haben.

Ergänzend zu solchen direkten Versuchen zum Nachweis einer Korpuskularstrahlung wären Messungen der Ionisierungs-

1) A. Gockel, Neue Denkschr. d. Schweiz. Naturf. Ges. 54. Abt. 1. 1917 (speziell S. 57).

2) E. v. Schweidler, Wien. Ber. 127. S. 958. 1818.

3) V. F. Hess u. R. W. Lawson, Wien. Ber. 125. S. 285. 1916.

stärke anzustellen, insbesondere in *Polargebieten* und in großer Höhe, da die „*Hesssche Strahlung*“ voraussichtlich in enger Beziehung zu den gesuchten Strahlen steht, falls diese überhaupt existieren. Die Bedeutung *rein theoretischer* Ergebnisse über die Ionisierungsfähigkeit sehr schneller Korpuskularstrahlen für unser Problem wurde bereits im Abschnitt 4 ausführlich erörtert.

Um die Ablehnung der Gerdienschen sowie der Ebertschen Theorie bindend zu machen, bleiben natürlich weitere Feststellungen über die Niederschlags Elektrizität sowie über die Raumladung der Atmosphäre und über die Größe des „Austausches“ von Bedeutung.

Ohne Rücksicht auf bestimmte Typen der Theorien wären noch wichtig Untersuchungen über die *Abhängigkeit des vertikalen Leitstroms von der Höhe*, worüber bisher nur verhältnismäßig dürftiges Material vorliegt, sowie über *Erdströme*, die ja den Ausgleich zwischen den vom Gegenstrom getroffenen und nicht getroffenen Gebieten herstellen; dabei wäre auf die Größe und Richtung des *konstanten* Teiles das Hauptgewicht zu legen, während bisher im Zusammenhang mit erdmagnetischen Untersuchungen mehr die Änderungen im Vordergrund standen.

Das experimentelle Programm ist somit ein recht reichhaltiges und wäre am besten von einer berufenen Organisation (z. B. den kartellierten Akademien) auszugestalten und durchzuführen.

Innsbruck, Physikal. Inst. der Univ., im Mai 1920.

(Eingegangen 5. Juni 1920.)

3. *Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung;* *von Nikolaus Lyon und Fritz Wolfram.*

Zur Erklärung der elektrischen Doppelbrechung hat Langevin¹⁾ die zuerst von Larmor²⁾ aufgestellte Hypothese der molekularen Orientierung unter der Annahme durchgerechnet, daß die Moleküle in optischer und elektrischer Beziehung die Symmetrie eines Rotationsellipsoides besitzen. Enderle³⁾ hat gezeigt, daß die wesentlichen Folgerungen Langevins auch Gültigkeit behalten in dem allgemeineren Falle der Annahme von dreiachsigen Ellipsoiden. Die von ihm erhaltenen Formeln bieten die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung der Hypothese und zwar nach verschiedenen Richtungen.

Aus jenen Formeln ergibt sich für das Verhältnis der absoluten Verzögerung bzw. Beschleunigung des außerordentlichen und ordentlichen Strahles $\frac{n_a - n}{n_o - n}$ der Wert -2 . Aeckerlein⁴⁾ hat nun in der Tat bei Versuchen mit Nitrobenzol, bei denen er das elektrische Feld durch elektrische Schwingungen erregte, diesen Wert gefunden, doch Voigt⁵⁾ hat schon darauf aufmerksam gemacht, daß diese Versuche um des Willen nicht beweisend sind, weil bei ihnen der Einfluß der Elektrostrikction auf die beobachtete elektrische Doppelbrechung nicht berücksichtigt ist. In der Tat fand denn auch Himstedt⁶⁾ bei Schwefelkohlenstoff und anderen gut isolierenden Flüssigkeiten, bei denen er mit konstantem elektrischem Felde arbeiten konnte, den Wert -4 und wies zugleich darauf hin,

1) P. Langevin, *Le Radium* 7. S. 249. 1910.¹⁾

2) J. Larmor, *Phil. Trans. A* S. 190, 236. 1898.

3) Enderle, *Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten*. Diss. Freiburg i. B. 1912.

4) G. Aeckerlein, *Phys. Zeitschr.* 7. S. 811. 1906.

5) E. Voigt, *Phys. Zeitschr.* 7. S. 811. 1906.

6) F. Himstedt, *Ann. d. Phys.* 48. S. 1016. 1915.

daß eine Entscheidung auf diesem Wege erst dann möglich sein würde, wenn es gelänge, den Einfluß der Elektrostriktion auf die Doppelbrechung für sich zu bestimmen, da derselbe von derselben Größenordnung wie der Kerreffekt ist.

Eine zweite Möglichkeit, die Hypothese der molekularen Orientierung zu prüfen, geben die Langevinschen Formeln dadurch, daß sie zu den Havelockschen¹⁾ Formeln führen,

$$C = \frac{B \cdot \lambda \cdot n}{(n^2 - 1)^2},$$

durch welche die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung in Beziehung gesetzt wird zu der Dispersion der Brechung.

Lyon²⁾ hat es unternommen, hierüber Versuche anzustellen, indem er die Kerrsche Konstante für verschiedene Wellenlängen bestimmte. Er fand hierbei die obige Gleichung recht gut erfüllt bei solchen Substanzen, die starke optische Dispersion und starke Dispersion der elektrischen Doppelbrechung zeigten, dagegen nicht bei Äther, bei dem beide Dispersionen nur klein sind. Aber selbst, wenn man von diesem letzten Punkte absieht, der noch weiterer Untersuchungen bedarf, wird man aus diesen Versuchen nur schließen können, daß die Ergebnisse nicht gegen die Langevinsche Theorie sprechen, denn wie Enderle gezeigt hat, führen auch die Theorien von Havelock und von Voigt auf dieselbe Gleichung.

Die dritte Möglichkeit, die Langevinsche Theorie zu prüfen, bietet der Einfluß der Temperatur auf die Kerrkonstante.

Nach Langevin und Enderle kann man für die Kerrkonstante den Ausdruck ableiten

$$B = \text{const} \frac{(k + 2)^2 (n^2 + 2)^2}{T \cdot n} \cdot d,$$

wo k die Dielektrizitätskonstante, n der Brechungsexponent, d die Dichte, T die absolute Temperatur ist und in der Konstanten alle von T unabhängigen Größen zusammengefaßt sind.

1) T. H. Havelock, Proc. of the Roy. Soc. of London A 28. S. 80. 1908.

2) N. Lyon, Über die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung. Ann. d. Phys. 46. S. 753. 1915.

Zur Prüfung dieser Gleichung haben wir es unternommen, die Kerrkonstante für eine Reihe von Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

Die Versuche wurden im Sommer 1914 angefangen. Durch den Krieg wurde ihr Abschluß bis jetzt verzögert, da wir von August 1914 bis zum Waffenstillstand im Felde waren.

Inzwischen ist eine Untersuchung von Bergholm¹⁾ über den gleichen Gegenstand erschienen. Wir haben aber trotzdem geglaubt, unsere Versuchsreihe zu Ende führen zu sollen, einmal weil Bergholm nur zwischen 0° C und 40° bzw. 50° C beobachtet hat, unsere Versuche sich aber auf den Bereich von -78° bis +18° C bezogen, der Einfluß der Temperaturen sich also im Verhältnis 1,5 zu 1,15 stärker bemerkbar machen müsste, dann aber auch, weil inzwischen eine sehr beachtenswerte Arbeit von Born²⁾ erschienen ist, der den Versuch gemacht hat, die von Reinganum u. Debye³⁾ in die Theorie der Dielektrika eingeführte Vorstellung von den Dipolen zur Erklärung der elektrischen Doppelbrechung heranzuziehen. Aus den Bornschen Rechnungen ergibt sich die Kerrkonstante

$$B_1 = \frac{\text{const} (k+2)^2 (n^2+2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{R} \cdot T} + \frac{M^2}{\mathfrak{R}^2 T^2} \right),$$

wobei wieder alle von T unabhängigen Größen in dem konstanten Faktor zusammengefaßt sind.

\mathfrak{R} ist die Boltzmannsche Konstante $\mathfrak{R} = 1,84 \cdot 10^{-16}$, M bedeutet das Moment eines Dipols und für $M = 0$ geht B_1 in den Langevinschen Wert B über.

Schreiben wir B_1 in der Form:

$$B_1 = \text{const} \frac{(k+2)^2 (n^2+2)^2}{n} \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \left(1 + \frac{M^2}{\mathfrak{R} \cdot T \cdot \mathfrak{B}} \right),$$

so kann man schreiben

$$B_1 = B \cdot \left(1 + \frac{M^2}{\mathfrak{R} \cdot T \cdot \mathfrak{B}} \right),$$

d. h. der aus der Bornschen Theorie folgende Wert der Kerrkonstante B_1 ergibt sich aus dem von Langevin gefundenen B durch Multiplikation mit der obigen Klammergröße. Das Glied

$$\frac{M^2}{\mathfrak{R} \cdot T \cdot \mathfrak{B}}$$

1) C. Bergholm, *Ann. d. Phys.* **51**, S. 414. 1916.

2) M. Born, *Ann. d. Phys.* **55**, S. 177. 1918.

3) P. Debye, *Phys. Zeitschr.* **13**, S. 97. 1912.

stellt also den möglichen Einfluß der Dipole auf die elektrische Doppelbrechung dar. Dieses Glied ist stets positiv, d. h. B_1 stets $> B$. Die Werte müssen um so mehr voneinander abweichen, je kleiner T ist und es erschien deshalb aussichtsreich, durch Versuche bei tieferen Temperaturen eine Entscheidung zwischen der Langevinschen und Bornschen Theorie herbeiführen zu können.

Die Untersuchungen wurden nach der relativen Methode nach Lyon durchgeführt. Die optische Anordnung ergibt sich aus Fig. 1.

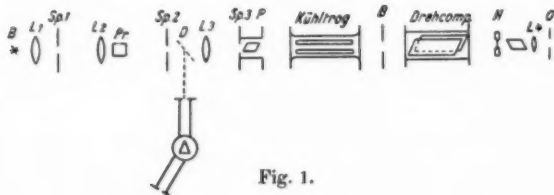


Fig. 1.

Das durch ein System von Linsen, Spalten und ein Prisma parallel und monochromatisch gemachte Licht einer Bogenlampe mit gelben Effektkohlen durchsetzt nacheinander Polarisator, Kühltrög, Drehkompensator und ein Leisersches Halbschattensystem¹⁾ mit Analysator.

Nach längeren Vorversuchen wurde der folgende Kühltrög gebaut. Ein 12 cm langes Messingrohr von 3 cm Durchmesser wurde in einem Blechkasten, der die Kühlflüssigkeit aufnahm, eingelötet. In die Enden des Rohres paßten Messingverschlüsse (Fig. 2, IV), die durch mit Rollermasse aufgekittete Deckgläser verschlossen waren. Zur Abdichtung wurden in Rollermasse getauchte Gummiringe verwendet. Diese in Druckereien erhältliche Masse blieb auch bei tiefen Temperaturen genügend elastisch, um Spannungen der Gläser zu vermeiden. Auf die Messingverschlüsse wurden Vorkammern (Fig. 2, V) aufgeschraubt, die zur Wärmeisolation aus Vulkangasbest bestanden und mit Calciumcarbid versehen wurden, um ein Beschlagen der Deckgläser zu vermeiden. Diese trugen je

1) H. Leiser, Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen. Habilitationsschrift. Karlsruhe 1910.

noch eine Vorkammer aus Kork, die ebenfalls etwas Calciumcarbid enthielt. Der obere Teil des Kühltroges enthielt 3 Rohrausätze. *I* zur Aufnahme des Thermoelementes, auf *II* paßte ein mit Hahn versehener, eingeschliffener Scheidetrichter durch *III* wurde die Spannung angeschlossen. Unten befand sich ein Ansatz zum Ablassen der Flüssigkeiten. In dem Rohr befanden sich die beiden Elektroden. Die isolierte Platte wurde durch zwei Glasplättchen in der Mitte des Rohres

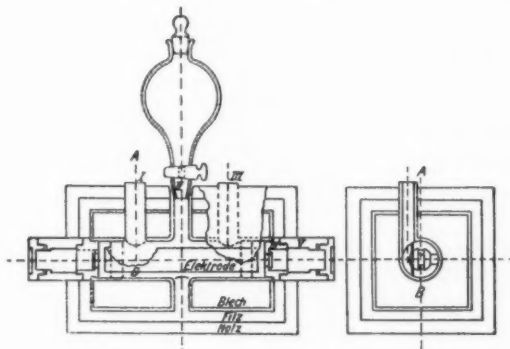


Fig. 2.

fixiert. Die andere wurde durch zwei Messingkeile mit der Rohrwand leitend verbunden und gegen die isolierte gepreßt. Zwischen den Elektroden befanden sich vier gleich dicke Glasplättchen, die den konstanten Abstand bewirkten. Die ganze Vorrichtung befand sich in einem mit Filz ausgeschlagenem Holzkasten.

Bei den Vorversuchen zeigte es sich, daß, wenn die untersuchten Flüssigkeiten auch nur eine Spur Wasser enthielten, bei der Abkühlung auf tiefere Temperaturen eine Trübung eintrat, so daß ein Beobachten erschwert ja unmöglich gemacht wurde. Die sorgfältig nach Gattermann¹⁾ gereinigten und mehrmals destillierten Flüssigkeiten wurden durch reichlich Chlorcalcium getrocknet. Da schon eine kurze Berührung mit der Laboratoriumsluft genügte, um bei der Abkühlung

1) L. Gattermann, *Praxis des organischen Chemikers*.

eine Trübung zu erhalten, so wurde die Trocknung in einem Scheidetrichter vorgenommen, der mittels Schliff in den mittleren Ansatz des Zylinders paßte. Über dem Hahn befand sich ein Wattefilter.

Die Füllung des Kühltroges geschah nun in der Weise, daß zunächst durch den Trog getrocknete Luft gesaugt, dann der Hahn geöffnet und die Flüssigkeit eingesaugt wurde, ohne daß sie mit der Laboratoriumsluft in Berührung kam.

Als Kältemischung verwendeten wir Kohlensäure und Äther. Die Abkühlung erfolgte in der Weise, daß einmal der Trog bis auf $-78,5^{\circ}$ abgekühlt wurde und dann durch Nachgießen von Äther die Temperatur allmählich erhöht wurde. Das andere Mal wurde der Blechkasten mit Äther gefüllt und durch Zugabe von fester Kohlensäure die Temperatur erniedrigt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes festgestellt, das dauernd durch einige Fixpunkte kontrolliert wurde.¹⁾

Die Wärmeisolation genügte, um während einer Meßreihe die Temperaturen auf einige zehntel Grad konstant zu erhalten.

Zum Aufladen der Zellen wurde ein auf 7000 Volt Effektivspannung transformierter Wechselstrom von 1000 Perioden verwendet, den eine dem Institut gehörende Hochfrequenzmaschine lieferte.

Es wurde gelboranges Licht von $\lambda = 603 \mu$ verwendet, für das unsere Augen am empfindlichsten waren.

Bei Toluol und Schwefelkohlenstoff trat zwischen -50° und -60° schwache remanente Doppelbrechung auf, deren Maximum bei etwa -55° lag. Bei längerem Anlegen der Spannung und weiterer Abkühlung verschwand diese Erscheinung. Erwärmten wir von -78° aus, so trat diese remanente Doppelbrechung nicht auf. Eine Trübung der Flüssigkeit war nicht zu erkennen. Wir glauben diese remanente Doppelbrechung darauf zurückführen zu sollen, daß bei dieser Temperatur die letzten Spuren von Wasser, welche trotz aller Sorgfalt noch von der Flüssigkeit zurückgehalten wurden, bei -55° C sich ausscheiden und dann langsam aus dem Gesichtsfelde durch Aufsteigen oder Niedersinken verschwinden.

1) G. Gehlhoff, Bericht der Deutsch. Phys. Gesellschaft S. 201. 1919.

Um eine möglichst große Meßgenauigkeit zu erzielen, andererseits um mit den Dimensionen des Drehkompensators auszukommen, wurden die die Elektroden trennenden Glasplättchen den einzelnen Substanzen angepaßt. Sie betrugen für Äther 3,031 mm, Toluol 2,60 mm, Schwefelkohlenstoff 3,51 mm. Zur Verwendung kam ein Glas von möglichst geringem Ausdehnungskoeffizienten. Der Plattenabstand verringerte sich infolge der Abkühlung auf die tiefere Versuchstemperatur um etwa $\frac{1}{2}$ Promille und wurde deshalb vernachlässigt.

Äthyläther.

Als erste Substanz wurde Äthyläther untersucht. Einmal weil wir auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante eine starke Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung erwarten durften, sodann aber auch, weil diese starke Temperaturabhängigkeit nach der Debyeschen Theorie das Vorhandensein von Dipolen sehr wahrscheinlich macht, wir also hoffen konnten, deren Einfluß hier auffinden und dadurch eine Entscheidung zwischen den Theorien herbeiführen zu können.

Die folgende Tab. I und Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der Messungen. Die einzelnen Resultate sind Mittelwerte aus je 30 Messungen, die drei voneinander unabhängigen Meßreihen angehören. Die Werte der einzelnen Meßreihen weichen nur um $\frac{2}{100}$ voneinander ab.

Um B_{t^0}/B_{18^0} nach Born berechnen zu können, mußte der für diesen Bruch nach der Langevinschen Formel berechnete Wert mit

$$\frac{1 + p_{t^0}}{1 + p_{18^0}}$$

multipliziert werden, wo

$$p = \frac{M^2}{8 \cdot T \cdot \mathfrak{B}}$$

Den Wert von M haben wir aus der Arbeit von Debye entnommen. $M = 11,8 \cdot 10^{-19}$. Der Wert von \mathfrak{B} läßt sich nach Born nur schätzungsweise berechnen aus

$$\mathfrak{B} = \frac{3}{2} \frac{\mu}{d \cdot N},$$

wo μ = Molekulargewicht, d = Dichte, N = Avogadro'sche Zahl = $6 \cdot 10^{23}$ ist.

Tabelle I.
Äthyläther.

Temp. t°	K	n	d	$\frac{B_{\rho}}{B_{18^{\circ}}}$ ber. nach Langevin	$\frac{B_{\rho}}{B_{18^{\circ}}}$ ber. nach Born	$\frac{B_{\rho}}{B_{18^{\circ}}}$ beob- achtet
18°	4,37	1,355	0,716	1,000	1,000	1,000
0°	4,68	1,365	0,736	1,213	1,227	1,220
$-21,7^{\circ}$	5,15	1,378	0,765	1,583	1,629	1,547
$-38,9^{\circ}$	5,61	1,387	0,789	1,998	2,087	1,927
$-60,5^{\circ}$	6,31	1,399	0,821	2,755	2,947	2,707
$-78,5^{\circ}$	7,00	1,408	0,848	3,669	4,014	3,880

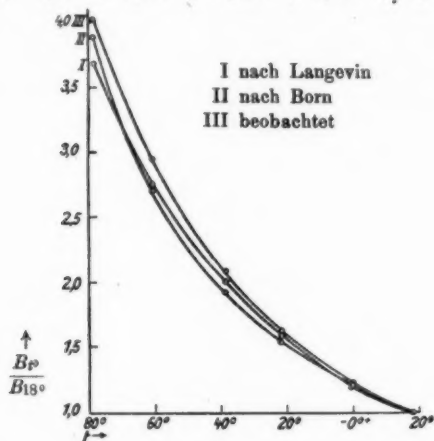


Fig. 3.

Die Werte K der Dielektrizitätskonstante wurden aus den Werten interpoliert, die in den phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein angegeben sind. Die Werte n des Brechungskoeffizienten wurden für die bei den Messungen verwendete Wellenlänge $\lambda = 603 \mu\mu$ aus einer Kurve interpoliert, die nach den bei Landolt und Börnstein angegebenen Werten gezeichnet war. Die so erhaltenen Werte wurden dann für die tiefen Temperaturen nach Kuçera und Forch¹⁾ interpoliert und teilweise extrapoliert. Die Dichten d wurden nach Landolt und Börnstein inter- bezüglich extrapoliert.

1) B. Kuçera u. C. Forch, Phys. Zeitschr. 3. S. 132. 1902.

Die beobachteten und nach Langevins Formeln berechneten Werte stimmen so gut überein, wie das bei der Unsicherheit der durch Interpolation, zum Teil sogar durch Extrapolation gewonnenen Werte der Dielektrizitätskonstanten und der Brechungsexponenten überhaupt nur erwartet werden kann, besonders wenn man bedenkt, daß n in der dritten Potenz in die Rechnung eingeht. Die nach Born berechneten Werte sind ausnahmslos zu groß. Da nun gerade Äther zu den Substanzen gehört, bei denen nach Debye am ehesten mit dem Vorhandensein von Dipolen gerechnet werden müßte, so sprechen diese Resultate gegen die Bornsche Hypothese.

Zur sicheren Entscheidung wäre es aber sehr erwünscht, wenn demnächst Präzisionsmessungen des Brechungskoeffizienten und der Dichten der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen bei tiefen Temperaturen ausgeführt würden.

Schwefelkohlenstoff.

Als zweite Substanz wurde Schwefelkohlenstoff untersucht. CS_2 stellt die Normalsubstanz fast aller bisherigen Untersuchungen der elektrischen Doppelbrechung dar. Keine andere Substanz ist so oft und so genau untersucht worden.

CS_2 weist daneben als Gegenstück zu Äther eine nur schwache Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante auf. Wir hofften daher, durch dessen Untersuchung festzustellen, ob auch für diese sowohl in optischer als elektrischer Beziehung von Äther durchaus verschiedenen Substanz die Langevinsche Beziehung gilt.

Die folgende Tab. II und Fig. 4 zeigt die Ergebnisse der auf etwa 3⁰/₁₀₀ genauen Messungen.

Tabelle II.
Schwefelkohlenstoff.

Temp. t°	K	n	d	$\frac{B_p}{B_{18^{\circ}}}$ ber. nach Langevin	$\frac{B_p}{B_{18^{\circ}}}$ beobachtet
18 ⁰	2,64	1,627	1,265	1,000	1,000
0 ⁰	2,70	1,641	1,291	1,129	1,089
- 18,5 ⁰	2,75	1,656	1,323	1,282	1,205
- 37,7 ⁰	2,78	1,671	1,355	1,455	1,397
- 47,3 ⁰	2,79	1,679	1,369	1,549	1,497
- 68,3 ⁰	2,80	1,696	1,412	1,794	1,708
- 78,5 ⁰	2,81	1,704	1,431	1,934	1,819

Die Werte n des Brechungskoeffizienten wurden wie bei Äther nach Landolt und Börnstein für die bei den Messungen verwendete Wellenlänge $\lambda = 603 \mu\mu$ interpoliert und nach Kuçera und Forch für die tiefen Temperaturen extrapoliert. Die Dichten wurden extrapoliert.

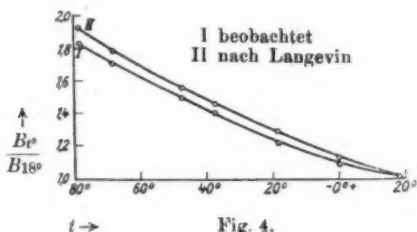


Fig. 4.

Für die Dielektrizitätskonstante k standen die Werte von Dewar und Fleming¹⁾ zur Verfügung, nach denen k zwischen $-74,2^0$ und $+20^0$ konstant und $= 2,64$ sein sollte. Andererseits war dies Resultat nach den Messungen von Tangl²⁾ äußerst unwahrscheinlich. Zur Prüfung der Langevinschen Theorie mußte daher die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante neuerdings gemessen werden.

Der bei den Messungen der elektrischen Doppelbrechung verwendete Trog war für eine Absolutbestimmung der Dielektrizitätskonstante ungeeignet, da die Kapazität viel zu gering war. Nach der folgenden Methode, die für kleine Änderungen der Dielektrizitätskonstante geeignet ist, konnten aber Relativwerte, und nur auf diese kommt es bei der Prüfung der Langevinschen Theorie an, mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Kreis I, Fig. 5 bestand aus einem 10 Watt Röhrensender in der üblichen Schaltung mit magnetischer Rückkoppelung. Lose gekoppelt mit I war der Meßkreis II, der zwei Kapazitäten in Reihe enthielt. C_m war der Meßtrog, der abgekühlt wurde, C_d war ein Drehkondensator von etwa 2200 cm maximaler Kapazität, der auf etwa 5 Proz. genau geeicht war.

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Royal Soc. London S. 358. 1897.

2) K. Tangl, Ann. d. Phys. 10. S. 748. 1903.

II wirkte in loser Koppelung auf den Detektorkreis *III* mit kurzschwingendem Galvanometer von 10^{-6} Amp. Empfindlichkeit.

Es wurde in folgender Weise vorgegangen.

II wurde (*Cm* bei Zimmertemperatur) durch Variieren des Drehkondensators *Cd* auf *I* abgestimmt. Während nun die Wellenlänge von *I* konstant blieb, wurde *Cm* abgekühlt. Um *II* wieder auf Resonanz zu bringen, mußte *Cd* verkleinert werden. Die Gesamtkapazität von *II* blieb dann im Falle der Resonanz also konstant, d. h.

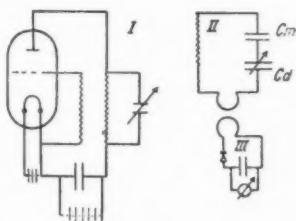


Fig. 5.

$$\frac{1}{Cm_{18^\circ}} + \frac{1}{Cd_{18^\circ}} = \frac{1}{Cm_e} + \frac{1}{Cd_e}$$

oder

$$\frac{1}{Cm_e} = \frac{1}{Cm_{18^\circ}} + \frac{1}{Cd_{18^\circ}} - \frac{1}{Cd_e}$$

Cd war etwa 10—20 mal größer als *Cm*. Infolgedessen gehen deren fünfprozentige Eichfehler auch nur mit dem zehnten Teil, d. h. mit etwa 5% , in die Meßgenauigkeit ein. Wie eingangs erwähnt, war *Cm* für eine Absolutbestimmung zu klein, daher wurde für 18°C nach Landolt und Börnstein der Wert $k = 2,64$ angenommen.

Dann ist

$$k_e = 2,64 \cdot \frac{Cm_e}{Cm_{18^\circ}}$$

Die Konstanz der Wellenlänge, die an sich schon gewährleistet war, wurde vor und nach jeder Messung mit einem empfindlichen Wellenmesser kontrolliert. Sie betrug, um bei der kleinen Kapazität von *Cm* eine möglichst hohe Meßgenauigkeit zu erzielen, $\lambda = 160\text{ m}$. Es wurden natürlich die beim Messen von kleinen Kapazitäten unbedingt notwendigen Vorsichtsmaßnahmen getroffen, so zum Beispiel Fernsteuerung des Drehkondensators usw.

Die zweite Spalte der Tab. II enthält die so gewonnenen Werte *k* der Dielektrizitätskonstante.

Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen werden nach einer

neuen sehr empfindlichen Schwebungsmethode ausgeführt, deren Resultate einer späteren Veröffentlichung vorbehalten sind.

Wie Tangl¹⁾ gezeigt hat und sich aus unseren Werten ergibt, nimmt die Dielektrizitätskonstante von Schwefelkohlenstoff mit abnehmender Temperatur schwächer zu als nach der Clausius-Mosottischen Beziehung

$$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{a} = \text{const}$$

zu erwarten ist. Nach Debye dürfen wir daher dieser Substanz keine permanenten Dipole zusprechen und infolgedessen auch den Bornschen Ansatz nicht zur Anwendung bringen. Würde man aber eine solche Korrektur anbringen wollen, so würde die Übereinstimmung zwischen der Beobachtung und Berechnung weniger gut werden.

Die Werte n des Brechungskoeffizienten sind von -60° an extrapoliert. Die Dichten sind, da in Landolt und Börnstein nur für 18° angegeben, ganz extrapoliert.

Die größten Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach Langevin berechneten Werten betragen nur etwa 5 Proz., so daß die Übereinstimmung bei der Unsicherheit der in Langevins Formel eingehenden Faktoren eine gute genannt werden muß.

Ein Vergleich mit Bergholm und Leiser ist nicht möglich, einmal weil sie bei anderen Temperaturen, dann aber auch mit Licht von anderer Wellenlänge gearbeitet haben.

Toluol.

Als letzte Substanz wurde Toluol untersucht, das zur Kategorie von Flüssigkeiten vom Typus des Schwefelkohlenstoffs mit nur schwach ausgeprägter Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante gehört. Die folgende Tab. III und Fig. 6 zeigt die Ergebnisse der auf $30/100$ genauen Messungen.

1) K. Tangl, Ann. d. Phys. 10. S. 748. 1903.

Tabelle III.

Toluol.

Temp. t°	k	n	d	$\frac{B_t}{B_{18^{\circ}}}$ ber. nach Langevin	$\frac{B_t}{B_{18^{\circ}}}$ ber. nach Born	$\frac{B_t}{B_{18^{\circ}}}$ beob- achtet
18°	2,33	1,497	0,890	1,000	1,000	1,000
$- 0,4^{\circ}$	2,37	1,506	0,908	1,113	1,116	1,086
$- 18,9^{\circ}$	2,39	1,516	0,927	1,243	1,251	1,213
$- 40,4^{\circ}$	2,43	1,528	0,950	1,431	1,443	1,353
$- 60,5^{\circ}$	2,47	1,542	0,973	1,651	1,673	1,518
$- 78,5^{\circ}$	2,50	1,555	0,995	1,888	1,921	1,719

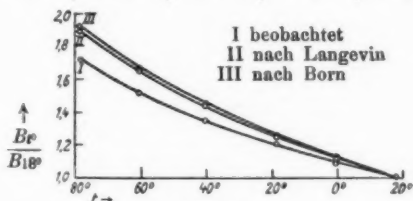


Fig. 6.

Die Werte für n und d der Tab. III wurden wie bei Äther und Schwefelkohlenstoff gewonnen. Es gelten für die berechneten Werte infolgedessen auch dieselben Vorbehalte bezüglich ihrer Genauigkeit. Die Dielektrizitätskonstanten wurden nach derselben Methode wie bei Schwefelkohlenstoff gemessen, sie erwiesen sich als identisch mit den Werten von Tangl, die in der zweiten Spalte niedergelegt sind. Die größte Abweichung zwischen den gemessenen und nach Langevin berechneten Werten beträgt 10 Proz. Die Beobachtungen ergeben, daß die Kerrkonstante schwächer zunimmt, als wir nach Langevin erwarten durften. Bringen wir den Bornschen Ansatz zur Anwendung, so wird die Übereinstimmung schlechter. Groß ist allerdings der Unterschied nicht, denn die maximale Korrektur nach Born beträgt etwa 1,8 Proz.

Zusammenfassung der Resultate.

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung an Äther, Schwefelkohlenstoff und Toluol für mehrere Temperaturen zwischen $+18^{\circ}$ und $-78,5^{\circ}$ C untersucht. Die beobachteten Werte wurden verglichen mit den-

jenigen, die sich aus der Langevinschen und Bornschen Theorie ergeben.

Die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und nach Langevin berechneten Werten ist eine gute. Die Unterschiede halten sich innerhalb der Grenzen, die durch die Unsicherheit der in die Langevinsche Formel eingehenden Konstanten bedingt ist.

Die nach den Bornschen Formeln berechneten Werte sind ausnahmslos größer als die beobachteten. Da schon die nach Langevin berechneten Werte mit einer einzigen Ausnahme etwas größer sind als die beobachteten Werte, die nach Born an den Langevinschen Werten anzubringende Korrektur aber eine Vergrößerung verlangt, so scheint die nicht berechtigt zu sein.

(Eingegangen 26. März 1920.)

**4. Die Rolle des Kristallwassers und die Struktur der Alaune. (Antwort an Hrn. Cl. Schaefer und Frl. M. Schubert);
von L. Vegard.**

Erst vor kurzem bin ich auf die Antwort, welche Hr. Schaefer und Frl. Schubert¹⁾ auf meine früheren Er-
widerungen²⁾ gegen ihren Prioritätsanspruch, betreffs die Rolle
der Kristallwassers, gegeben haben, aufmerksam geworden.

Sie suchen noch ihren Prioritätsanspruch aufrecht zu halten
und außerdem haben sie einige Untersuchungen des Hrn. Niggli³⁾
herangezogen, um für die Auffassung, daß das von Schelderup
und mir⁴⁾ gefundene Alaungitter „falsch“ ist, eine Stütze zu
finden.

Da ich mich ihrer Auffassung und Folgerung nicht an-
schließen kann, finde ich mich leider dazu genötigt, nochmals
auf die Frage zurückzukommen.

Die Ergebnisse der Niggli'schen Untersuchungen.

Niggli hat von dem allgemeinen Gesichtspunkte der
Symmetrieeigenschaften vom Punktsysteme aus das gefundene
Alaungitter einer eingehenden und interessanten Diskussion
unterworfen.

Er findet, daß das gefundene Gitter alle Folgerungen aus
der Symmetriegruppe richtig erfüllt; er macht aber darauf auf-
merksam, daß die zugehörige Symmetriegruppe eine größere Zahl
von Parametern, als in unserem Alaungitter vorhanden ist, zuläßt.

Er stellt die allgemeinen Gleichungen auf und macht
darauf aufmerksam, daß unser Gleichungssystem als ein Spe-
zialfall der allgemeinen Gleichungen zu betrachten ist. Da wir

1) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 59. S. 583. 1919.

2) L. Vegard, Ann. d. Phys. 58. S. 291. 1919.

3) P. Niggli, Phys. Zeitschr. 19. S. 225. 1918.

4) L. Vegard u. H. Schelderup, Ann. d. Phys. 54. S. 146. (Ein-
gegangen 11. Sept. 1917.)

in der Tat durch unsere Gleichungen und die benutzten Parameterwerte die beobachteten Intensitätsverteilungen der Beugungsmaxima in befriedigender Weise herleiten können, *ist unsere Lösung gleichzeitig als Lösung des allgemeinen Gleichungssystems zu betrachten.*

Wenn Hr. Niggli unsere Lösung als eine solche erster Annäherung bezeichnet, so hat er natürlich gewissermaßen darin recht. Denn erstens sind die Intensitätsmessungen mit Fehlern behaftet, zweitens kennt man nicht genau den theoretischen Ausdruck für die Intensitäten der verschiedenen Ordnungen unter die Versuchsbedingungen, welche dem Bragg'schen Verfahren entsprechen.

Glücklicherweise ist es so, daß verhältnismäßig geringe Änderungen der Parameterwerte ganz große Änderungen der berechneten Intensitätsverteilung verursachen, so daß sehr bedeutende Änderungen der gefundenen Parameterwerte nicht möglich sind.

Ein gutes Kriterium für die Richtigkeit unseres Gitters hat man auch darin, daß man nur mit geringen Änderungen der Parameterwerte für die *verschiedenen Alaune* die richtige Intensitätsverteilung ableitet.

Die Tatsache, daß unser Gitter nur vier Parameter enthält, während elf möglich sind, spricht an sich auch für die Richtigkeit unseres Gitters. Denn mit nur vier Parametern wird unser Gleichungssystem für die Parameterbestimmung in hohem Grade überbestimmt und eine bedeutende Zahl von Kontrollgleichungen sind also gleichzeitig erfüllt.

Die Natur hat ja eine Neigung nach Einfachheit und die Atome suchen ausgezeichnete Lagen, wodurch die Parameterzahl erniedrigt wird.

Es zeigt sich demnach — daß, soweit Hr. Niggli die Rechnungen geführt hat — er nur die Richtigkeit unseres Alaungitters bestätigen konnte, und *er hat also nicht, wie Hr. Schaefer und Fr. Schubert behaupten, die Unrichtigkeit des Gitters nachgewiesen.* Wie die beiden Forscher aus der Niggli'schen Arbeit diesen Schluß haben ziehen können, ist mir unverständlich.

Übrigens hat diese von Niggli aufgeworfene Frage betreffs den Genauigkeitsgrad der Parameterbestimmung mit der Prioritätsfrage über die Rolle des Kristallwassers nichts zu tun.

Chemische Konstitution und Kristallstruktur.

Es ist natürlich, daß man in der Kristallstruktur nach ausgezeichneten, den chemischen Konstitutionsformeln entsprechenden Atomgruppierungen sucht. Es ist aber nicht richtig daß eine solche Koordination überall durchführbar ist, und die Forderung aufzustellen, daß die Geometrie der Kristallgitter einen Ausdruck für die chemische Konstitution geben sollte, hieße die Sache auf den Kopf stellen. Denn die Verbindung zwischen chemischer Konstitution und Atomlagerung in Kristallen kennt man eben nicht, sondern dies wichtiges Problem soll gerade durch die röntgenometrische Bestimmung der Raumgitter gelöst werden.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich in Verbindung mit der Bestimmung des Xenotim- und Zirkongitters diese Frage ausführlicher behandelt und ich muß auf diese Arbeit hinweisen.

Es zeigt sich hier, daß chemisch verschiedene Substanzen genau dieselbe Raumgitteranordnung besitzen können. Hieraus folgt, daß in gewissen Fällen die chemische Konstitutionsformel in der geometrischen Atomanordnung nicht zum Ausdruck kommt.

Sowohl Hr. Niggli als Hr. Schaefer und Frl. Schubert wollen aus der chemischen Konstitution auf die Existenz einer ausgeprägten SO_4 -Gruppe im Alaungitter schließen. Aus dem, was wir gesagt haben, erkennt man, daß ein solcher Schluß nicht erlaubt ist.

Der Einwand gegen die Richtigkeit des gefundenen Alaungitters, welcher sich auf die chemische Konstitution stützt, fällt damit fort.

Die Deutung der Reststrahlenversuche.

Auch nicht die Ergebnisse der Reststrahlenversuche zwingt uns zu der Annahme einer ausgesprochenen SO_4 -Gruppe, denn dazu ist die Deutung dieser Versuche bis jetzt zu unsicher und kompliziert. Es ist in dieser Verbindung von besonderem Interesse, daß Hr. Schaefer und Frl. Schubert ihre Deutung der Reststrahlenversuche auch nicht mit den Braggschen Angaben über das Salpetergitter in Einklang bringen können.²⁾

1) L. Vegard, Results of Crystal Analysis IV. Phil. Mag. 33. S. 395. 1917.

2) C. Schaefer u. Frl. Schubert, Ann. d. Phys. 55. S. 588. 1918.

Es wäre natürlich verfrüht, auf Grund der jetzt vorliegenden Gitterbestimmungen die ganze Frage erledigen zu wollen, aber für die weitere Beurteilung muß man nicht von der Deutung des Hrn. Schaefer und Frl. Schubert als etwas Gegebenes ausgehen.

Vielmehr muß sich die Fragestellung folgendermaßen gestalten:

Durch die Röntgenanalyse bestimmt man die Raumgitter möglichst vieler Substanzen, und mit Hilfe der so bestimmten Gitter hat man die Grundlage für eine sichere Deutung der Reststrahlenversuche gewonnen.

In ihrer Antwort haben Hr. Schaefer und Frl. Schubert darauf aufmerksam gemacht, daß sie die Schwingungen der verschiedenen Radikale (SO_4 , CO_3 usw.) als „innere“ Schwingungen betrachten. Sie haben jedoch diese „inneren“ Schwingungen nicht näher präzisiert. Wenn sie sich aber innere Schwingungen denken, verschwindet gewissermaßen der Unterschied zwischen ihrer Annahme und derjenigen von Aschkinass, denn Sauerstoffschwingungen sind ja als „innere“ Schwingungen der Atomgruppe zu betrachten.

Ich verstehe deshalb nicht, warum die beiden Forscher so ernsthaft die Annahme von Sauerstoffschwingungen bekämpfen, denn dann bekämpfen sie ja gleichzeitig ihre eigene Annahme. Wie ich schon in meiner ersten Antwort erwähnt habe, sprechen viele Tatsachen zugunsten der Auffassung, daß das Sauerstoff für die Schwingungen eine wesentliche Rolle spielt, und daß sie sich vielleicht am besten als Sauerstoffschwingungen deuten lassen.

In dieser Verbindung möchte ich erwähnen, daß meine Ausführungen über die mittleren Frequenzen der polarisierten Komponenten nicht von mir als ein „Beweis“ für die Richtigkeit der Auffassung von Aschkinass angesehen sind, ich habe nur auf eine interessante, *tatsächlich vorhandene Beziehung* aufmerksam gemacht, welche vielleicht für die Deutung der Reststrahlenversuche von Interesse sein kann und welche für die Annahme von Sauerstoffschwingungen spricht. Das abweichende Verhalten der Nitrate den Carbonaten gegenüber ist eine andere interessante Tatsache, welche mir damals nicht bekannt war. Das verschiedene Verhalten der Nitrate darf

aber nicht gegen die Auffassung sprechen, daß die Schwingungen von den Sauerstoffatomen stammen, denn es ist ja an sich zu erwarten, daß die Schwingungen des Sauerstoffs sich mit der Bindungsart ändern.

Übrigens wird wohl erst die Gitterbestimmung die Schwingungsart klarlegen können.

Die Rolle des Kristallwassers.

Mit Rücksicht auf die Rolle des Kristallwassers und den Prioritätsanspruch haben Hr. Schaefer und Fr. Schubert nichts angeführt, was die Auffassung, welche ich in meiner ersten Antwort geltend gemacht habe, ändert oder widerlegt. Sie haben nur auf Grund der Messungen von Brieger¹⁾ — die übrigens ein Jahr später als die Veröffentlichung von Schelderup und mir eingegangen sind — angeführt, daß sie den anisotropen Charakter des Kristallwassers in nicht regulären Kristallen als bewiesen ansehen dürfen.

Die Verschiebung der Lage der Intensitätsmaxima beim Übergang von dem parallel- zu dem senkrecht polarisierten Licht ist auch bei den Messungen von Brieger sehr gering, und die Lage eines Maximumpunktes läßt sich gewöhnlich nicht mit großer Genauigkeit bestimmen. Da ich mich aber mit derartigen Versuchen nicht beschäftigt habe, kann ich über die erreichbare Genauigkeit kein sicheres Urteil bilden.

Wie ich aber auch in meiner ersten Antwort ausdrücklich betont habe, ist die Prioritätsfrage von der Frage über die Realität dieses Effekts ganz unabhängig. Die Sachlage ist nämlich unter dieser Voraussetzung die folgende:

Es hat sich gezeigt, daß das Kristallwasser dem reinen Wasser gegenüber gewisse geringe Änderungen der Reflexionsmaxima aufweist. Dies aber beweist nicht, daß das Wasser in derselben Weise wie die übrigen Bestandteile des Salzes in Gittergerüste hineingeht. Wegen der Kleinheit der Änderungen wäre die entgegengesetzte Deutung ebenso naheliegend, denn — wie ich schon in meiner ersten Antwort betont habe — ist es ja klar, „daß, in welcher Weise das Wasser auch eintritt, es im Kristalle nicht mit den mechanischen und physi-

1) Käthe Brieger, *Ann. d. Phys.* 57. S. 287. 1918. (Eingegangen 17. Aug. 1918.)

kalischen Eigenschaften des gewöhnlichen Wassers auftritt, sondern die Wassermoleküle müssen mehr oder weniger einzeln in das Salz eingelagert sein, und es ist wohl zu erwarten, daß das Wasser, in einer anisotropen Substanz eingebettet, auch selbst in gewissem Grade anisotrope Eigenschaften zeigen kann, ohne daß die Wasseratome in der üblichen Weise in das Salzgitter eintreten“.

Wenn überhaupt in regulären Kristallen ein Einfluß da ist, muß man an und für sich in nicht regulären Kristallen eine anisotrope Beeinflussung erwarten. Die Existenz einer Abänderung der Reflexionsverhältnisse gestattet nicht den von Hrn. Schaefer und Frl. Schubert gezogenen Schluß, denn wie ich schon in meiner ersten Antwort erwähnt habe, kann man Einflüsse auch in Flüssigkeiten beobachten, wo also ein Raumgitter nicht vorhanden ist.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchungen Niggli, soweit sie geführt sind, haben die Richtigkeit des von Schelderup und mir gefundenen Alaungitters vollkommen bestätigt.

2. Man darf nicht ohne weiteres aus den chemischen Konstitutionsformeln oder aus den Ergebnissen der Reststrahlenversuche auf die Geometrie der Atomlagerung im Raumgitter schließen. Man muß vielmehr die Verbindung zwischen chemischer Konstitution und Kristallstruktur sowohl als die Mechanismus der Reststrahlenschwingungen durch Bestimmungen der Raumgitter festlegen.

3. Es ist nicht erlaubt, aus den Versuchen des Hrn. Schaefer und Frl. Schubert den Schluß zu ziehen, daß das Kristallwasser in derselben Weise wie die übrigen Bestandteile des Salzes in das Gittergerüst eintritt. Man könnte ebensogut den entgegengesetzten Schluß ziehen.

Der Prioritätsanspruch des Hrn. Schaefer und Frl. Schubert muß deshalb als unberechtigt zurückgewiesen werden. Durch die Bestimmung der Alaungitter ist zum erstenmal die Rolle des Kristallwassers im Kristallgebäude klargelegt.

Christiania, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 26. Juli 1920.)

5. Verdampfung und Stabilisierung kleiner Quecksilberkugeln; von Ernst Rie.

Bei den Versuchen zur experimentellen Bestimmung des Elektrons wurden öfters Quecksilberkugeln von der Größenordnung 10^{-5} cm benützt.¹⁾ Dabei haben Ehrenhaft, Konstantinowsky und Parankiewicz kein nennenswertes Verdampfen der Quecksilberkugeln festgestellt, während andere Beobachter, wie Schidlof und Targonski, verhältnismäßig rasche Verdampfung beobachteten. Hier soll untersucht werden, ob und wie weit die klassische Thermodynamik und Oberflächenspannungstheorie die Verdampfungserscheinungen an Quecksilber beschreibt ohne Hinzuziehung anderer Annahmen, wie sie z. B. Targonski benützt.²⁾ Die Quecksilberkugeln können entweder durch Verdampfung im Lichtbogen nach der Methode F. Ehrenhafts oder durch mechanische Zerstäubung (vgl. z. B. Targonski a. a. O.) oder durch Verdampfen in einer Quarzröhre mit Hilfe des Bunsenbrenners (nach Ehrenhaft) erzeugt werden. Bei allen diesen Methoden entstehen gleichzeitig Quecksilberkugeln verschiedener Größe. Infolge der Oberflächenspannung ist der Dampfdruck an der Oberfläche einer kleinen Flüssigkeitskugel größer als an einer

1) Ehrenhaft, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. Nr. 22. 1913; Sitzungsber. d. Wiener Akad. 123. (IIa) S. 55. 1914; Ann. d. Phys. 44. S. 657. 1914; Physik. Zeitschr. S. 955. 1914; Physik. Zeitschr. S. 227. 1915; Konstantinowsky, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 123. (IIa) S. 1697. 1914; Ann. d. Phys. 46. S. 261. 1915; J. Parankiewicz, Physik. Zeitschr. S. 567. 1917; Millikan, Phys. Rev. 32. (4) S. 389. 1911; Ann. d. Phys. 50. S. 729. 1916; Phys. Rev. 8. S. 595. 1916; Schidlof u. Karpowicz, Compt. rend. 158. S. 199. 1914; Arch. sc. phys. nat. Geneve. 41. Februar 1916; Schidlof u. Targonski, Physik. Zeitschr. S. 376. 1916; Targonski, Arch. sc. phys. nat. Geneve. 41. März 1916.

2) Targonski erklärt die Verdampfung durch die zerstörende Wirkung des Anpralls der Gasmoleküle gegen die Quecksilberoberfläche.

ebenen Oberfläche.¹⁾ Der Überdruck, der an einer Quecksilberkugel vom Radius r herrscht, ist nach W. Thomson:

$$dp_0 = \frac{2S\varrho}{(d-\varrho)r} = 4,9 \times 10^{-7} \frac{1}{r}.$$

S = Oberflächenspannung, 400 absolute Einheiten²⁾ (sämtliche Größen sind im cgs-System gemessen);

ϱ = Dichte des Quecksilberdampfes

$$= \frac{p_0 M}{R T} = 8,3 \times 10^{-9} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3};$$

d = Dichte der Flüssigkeit 13,5 g;

p_0 = Dampfdruck des Quecksilbers bei 15,8°

$$= 1,086 \text{ dyn/cm}^2;^3)$$

M = Molekulargewicht des Quecksilbers = 200;

R = universelle Gaskonstante = $8,315 \cdot 10^7$; ⁴⁾

T = absolute Temperatur = $273 + 15,8$.

An Kugeln vom Radius 10^{-5} cm herrscht also ein um 5 Proz. größerer Dampfdruck als an einer ebenen Quecksilberoberfläche. Infolge dieses Dampfdruckunterschiedes müssen die kleineren Quecksilberkugeln so lange gegen die größeren verdampfen, bis entweder eine große Kugel alle kleineren aufgesaugt hat oder nur mehr gleich große Kugeln übrig geblieben sind, die alle den gleichen Dampfdruck haben; letzteres ist unwahrscheinlich.

Ehrenhaft⁵⁾ verwendet neuerdings Quecksilber, in dem etwas Blei gelöst ist. Diese stabilisierten Quecksilberkugeln können überhaupt nicht verdampfen, wie auch aus der Thermodynamik zwanglos folgt. Das gelöste Blei bewirkt nach van t'Hoff⁶⁾ eine Dampfdruckerniedrigung, die der durch die Oberflächenspannung bewirkten Dampfdruckerhöhung entgegenwirkt. Im Kondensator, in dem die Beobachtung erfolgt, sind jetzt verschieden große Quecksilberkugeln stabil, die

1) W. Thomson, Edinburgh, Proc. Roy. Soc. 7. (1870).

2) Da der Kugelradius groß gegen die Kapillarschichtdicke ist, ist die Oberflächenspannung von derselben Größe, wie an einer annähernd ebenen Oberfläche; vgl. Jäger, Ber. d. Wiener Akad. 122. (IIa) S. 969. 1913.

3) Knudsen, Ann. d. Phys. 47. S. 699. 1915.

4) Planck, Vorlesung über Thermodynamik. Gl. 13a. 1917.

5) F. Ehrenhaft u. D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. 63. S. 773. 1920.

6) Vgl. z. B. Planck, a. a. O. Formel 234.

kleineren enthalten prozentuell mehr Blei als die größeren. Die dritte Kolonne folgender Tabelle gibt die nach der van t'Hoff'schen Formel

$$\frac{dp}{p} = \frac{n_1}{n_0} = \frac{\text{Zahl der gelösten Moleküle}}{\text{Zahl der Molekülen Lösungsmittel}}$$

berechneten Gewichtsprozente Blei an, die dieselbe Dampfdruckänderung (vgl. Kolonne II) bewirken wie die Oberflächenspannung bei Kugeln mit dem in Kolonne I angegebenen Radius. Dabei wurde angenommen, daß sich das Blei in Molekülen, die je ein Atom Blei enthalten, in Lösung befindet.¹⁾

Tabelle I.

$r = \text{Radius}$	$dp_0 = \%p$ = Dampfdruckerhöhung	Gewichtsproz. Blei
10^{-3} cm	0,049 %	0,052 %
10^{-4}	0,49	0,52
10^{-5}	4,9	5,2

Soll die Amalgamkugel denselben Dampfdruck haben wie das am Gefäßboden liegende annähernd ebene Amalgam, so muß sie so viele Prozente Blei mehr enthalten als dieses, wie Kolonne III es angibt. Enthält die Kugel mehr Blei als zur Stabilität erforderlich ist, so muß sich Quecksilber auf ihr niederschlagen. Enthält sie weniger Blei, so muß etwas Quecksilber von ihrer Oberfläche verdampfen. Folgende Rechnung zeigt, daß das Gleichgewicht stabil ist: Da im Ehrenhaft'schen Kondensator auch einige größere Kugeln vorhanden sind, bei denen die Oberflächenspannung keinen nennenswerten Einfluß auf den Dampfdruck hat, herrscht in ihm ein Gleichgewichtsdampfdruck P , der kleiner ist als der Dampfdruck über einer reinen ebenen Quecksilberoberfläche p_0 . Betrachten wir einen Tropfen, an dessen Oberfläche der Druck P herrscht.

$$P = p_0 - \frac{n_1}{n_0} p_0 + \frac{2S\sigma}{(d-q)r}$$

Wenn die äußerste Kugelschale des Tropfens verdampft, ändert sich in dieser Formel n_0 , r , P , da vom gelösten Blei nichts verdampft und die Änderung des spez. Gewichtes

1) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 5. (2) S. 408. 1914.

minimal ist. n_0 wird zu

$$n_0' = n_0 \frac{\frac{4\pi}{3} r^3 - 4\pi r^2 dr}{\frac{4\pi}{3} \cdot r^3},$$

r wird zu $r' = r - dr$, P zu P' ,

$$P' = p_0 - \frac{n_1}{n_0} \cdot \frac{r}{r - 3dr} \cdot p_0 + \frac{2S}{r - dr} \cdot \frac{q}{d - q},$$

$$P' = P - \frac{dr}{r} 3p_0 \cdot \frac{n_1}{n_0} + \frac{dr}{r^2} \cdot \frac{2Sq}{d - q}.$$

Da $P < p_0$, ist $p_0 \frac{n_1}{n_0} > \frac{2Sq}{(d - q)r}$

$$\text{und } \frac{dr}{r} 3p_0 \frac{n_1}{n_0} > \frac{dr}{r} \cdot \frac{2Sq}{(d - q)r}.$$

Folglich ist P' , der Druck an der Kugeloberfläche kleiner als P , der Gleichgewichtsdruck des Kondensators. Es muß sich daher auf den Tropfen so lange Quecksilber niederschlagen, bis der Druck P und somit der ursprüngliche Tropfenradius erreicht ist. Da sich nach einer virtuellen Verschiebung der ursprüngliche Zustand automatisch wieder herstellt, ist nachgewiesen, daß das Gleichgewicht stabil ist.¹⁾

Die Verdampfungsgeschwindigkeit kann nach Stefans Diffusionstheorie²⁾ berechnet werden. Da der Luftdruck etwa 1000000mal größer ist als der Dampfdruck des Quecksilbers, darf man die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$k \left[\frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial q}{\partial t};$$

(k = Diffusionskoeffizient, q = Dichte des Dampfes; x, y, z = Koordinaten; t = Zeit) verwenden. Wäre der Dampfdruck nicht viel kleiner als der äußere Luftdruck, so müßte man, wie Stefan a. a. O. gezeigt hat, die Gegendiffusion der Luft berücksichtigen.

1) Bisher wurde vorausgesetzt, daß das Quecksilber in sauerstofffreiem inertem Gas verdampft wird. Kommt es nämlich mit Sauerstoff in Berührung, so oxydiert sich das in ihm enthaltene Blei und bildet an der Oberfläche eine Schichte, die schon bei geringer Dichte für Quecksilberdämpfe undurchdringlich ist. (Moissan, Traité de chimie. 5. S. 200.)

2) Wiener Akad. Ber. 98. (II) S. 1418. 1889.

Um die Lösung der Diffusionsgleichung zu erleichtern, wurden folgende Annahmen gemacht. In der Mitte des parallelepipedischen Kondensators (Kantenlänge $2a = 2b = 1$ cm), schwebt eine kleine Kugel A ($r = 10^{-5}$ cm), in der Mitte des Bodens liegt ein größerer Tropfen B ($r = 10^{-2}$ cm). An der Kugel B herrscht praktisch normaler Dampfdruck der betreffenden Temperatur ($p_0 = 1,086$ dyn/cm²), an der Kugel A herrscht ein um 5 Proz. höherer Druck (vgl. Tab. I) $p_0 + dp_0$. Zum Drucke p_0 gehört eine Dichte des Quecksilberdampfes $\varrho_0 = 8,3 \cdot 10^{-9}$ g/cm, zu $p_0 + dp_0$ gehört eine Dichte $1,05 \varrho_0$. Die Grenzbedingung an den Kondensatorwänden ist $\partial \varrho / \partial n = 0$ (n ist die Richtung normal auf die Kondensatorwand). Da die Grenzbedingungen von der Zeit unabhängig sind, wird die Diffusionsgleichung zur Laplacegleichung

$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varrho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varrho}{\partial z^2} = 0.$$

Das Diffusionsproblem kann auf folgende Art nach elektrostatischer Analogie¹⁾ gelöst werden: An der Stelle der Kugeloberfläche bei A befindet sich eine elektrostatische Niveauläche vom Potential $\varrho_0 + d\varrho_0$, bei B eine solche vom Potential ϱ_0 . Sämtliche Kraftlinien, die von der Kugel A ausgehen, münden in die Kugel B . Keine einzige darf die Kondensatorwände schneiden ($\partial \varrho / \partial n = 0$). Man kann das Problem mit Hilfe von unendlich vielen Spiegelungen lösen. Das Potential des so definierten Feldes erfüllt die Randbedingungen. Die Äquipotentialflächen bei A und B haben allerdings nicht genau Kugelgestalt. Die Annäherung an diese ist sehr groß, da der Kugelradius (10^{-5} cm) klein gegen die Kondensatordimensionen ist. Die allgemeinen Koordinaten eines Bildpunktes sind:

x	y	z	Ladung
$[2m+1]a$	$[2n+1]b$	$2pa$	$-e$
$[2m+1]a$	$4nb$	$2pa$	$+2e$

m, n, p durchlaufen die ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$.

1) Ein ähnliches Problem ist bei H. Maché, Physik. Zeitschr. 7. S. 316. 1906 behandelt.

Das Potential des elektrischen Bildes im Punkte x, y, z , ist:

$$\varphi(x, y, z) - C = e \left[\sum_{-\infty}^{+\infty} m, n, p \cdot \frac{+2}{\sqrt{[x - (2m+1)a]^2 + [y - 4nb]^2 + [z - 2pa]^2}} - \sum_{-\infty}^{+\infty} m, n, p \cdot \frac{1}{\sqrt{[x - (2m+1)a]^2 + [y - (2n+1)b]^2 + [z - 2pa]^2}} \right].$$

Dieser Ausdruck enthält zwei willkürliche Konstanten e und C . An zwei Punkten kann daher das Potential beliebig angenommen werden. Als solche Punkte wählen wir je einen Punkt auf der Kugel A (Potential $\varphi_0 + d\varphi_0$) und einen auf der Kugel B (Potential φ_0). Die von der Kugel A verdampfende Quecksilbermenge ist

$$\frac{dm}{dt} = \int_0 k \frac{\partial \varphi}{\partial r} d\sigma,$$

integriert über die Kugeloberfläche bei A , $= -4\pi k e$, Diffusionskoeffizient mal Kraftlinienzahl. Zur Bestimmung von e muß obiger Ausdruck für das Potential zahlenmäßig ausgewertet werden. Dies läßt sich nach einem von Madelung¹⁾ angegebenen Verfahren bewerkstelligen. Die Rechnung zeigt daß die Bildpunkte und somit die Randbedingungen die Ladung e von A nicht nennenswert beeinflussen, da sie abwechselnd positiv und negativ geladen sind und ihre Entfernung groß gegen die des Kugelmittelpunktes von der betrachteten Kugeloberfläche ist. e ergibt sich zu ungefähr $4 \cdot 10^{-15}$, die Verdampfungsgeschwindigkeit dm/dt zu $4\pi k e = 5,10 \cdot 10^{-14} k$. Die Masse der Quecksilberkugel A ist $5,6 \cdot 10^{-14}$ g. Würde die Diffusionsgleichung die Verdampfungsgeschwindigkeit regeln, so wären die kleinen Quecksilberkugeln in wenigen Sekunden verschwunden, falls man annimmt, daß der Diffusionskoeffizient von Quecksilberdampf in Luft in dieselbe Größenordnung fällt wie die bis jetzt gemessenen Diffusionskoeffizienten. Diese fallen alle in die Größenordnung 10^{-1} absolute Einheiten.

Ehrenhaft, Konstantinowsky, Parankiewiz, Targonski und andere haben experimentell nachgewiesen, daß

1) Physik. Zeitschr. 19, S. 524, 1918.

sich reine Quecksilberkugeln von der Größenordnung 10^{-5} cm durch längere Zeit (nach Ehrenhaft durch Stunden, nach Targonski 10–15 Minuten) beobachten lassen. Bei diesen Versuchen wurde daher die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, sondern es kam die eigentliche Verdampfungsgeschwindigkeit ins Vakuum wesentlich in Betracht.¹⁾

Zusammenfassung.

Die Theorie ergibt, daß Quecksilberkugeln mit einem Radius von 10^{-5} cm in dem gegenüber großen Kugeln gesättigten Dampf verdampfen. Stefans Diffusionstheorie ergibt eine Verdampfungsgeschwindigkeit, die nicht nur bedeutend größer ist, als die von Ehrenhaft und seinen Mitarbeitern beobachtete, sondern auch als die von Schidlof²⁾ und seinen Mitarbeitern beobachtete Verdampfungsgeschwindigkeit. Im Quecksilber gelöste fremde Metalle halten die Verdampfung auf.

Wien, im Juni 1920. I. Physikalisches Institut.

1) Man könnte gegen die eben durchgeführte Rechnung einwenden, daß am Boden des Kondensators außer den großen auch kleine Kugeln liegen und daß diese den Diffusionsvorgang vermöge ihres höheren Dampfdruckes wesentlich verzögern. Aber einerseits müssen diese kleinen Kugeln infolge der großen Nähe der Kugel *B* selbst rascher verdampfen als die im Kondensator schwebende Kugel *A*, andererseits können sie den Dampfdruck in der Umgebung der Kugel *A*, auf den es bei der Rechnung ankommt, nur wenig beeinflussen. Denn der Überdruck, der an den kleinen Kugeln herrscht, nimmt wesentlich verkehrt proportional mit der Entfernung ab. Wenn die Kugel im Kondensator bewegt wird, müßte die Verdampfungsgeschwindigkeit nach der Diffusionstheorie größer sein als an der ruhenden Kugel.

2) Hierzu ist zu bemerken, daß Ehrenhaft in der Physik. Zeitschr. 1915, a. a. O. darauf hinwies, daß Schidlof mit seiner optischen Ausrüstung keine so kleine Quecksilberkugeln sehen konnte.

(Eingegangen 5. Juli 1920.)

**6. Methoden zur Beobachtung des Effektes
des elektrischen Feldes auf Spektrallinien;
von F. Tuczek und W. Heuck.**

1. Problemstellung.

Bei Untersuchungen über den Starkeffekt wurde bisher immer Gleichstrom zum Betrieb der Entladungsröhre und Gleichspannung zur Erzeugung des zerlegenden Feldes benutzt, und zwar sowohl bei der Kanalstrahlenmethode wie bei der Methode der ersten Kathodenschicht. Zur ersten dieser beiden Methoden verwendete man zudem zwei getrennte Hochspannungsquellen, eine für die Stromerzeugung, eine zweite, um das Feld herzustellen. Solche Untersuchungen konnten daher nur in Instituten gemacht werden, die über eine oder sogar zwei Erzeugungsanlagen für hochgespannten Gleichstrom verfügten. Dynamos und Sammlerbatterien für Hochspannung sind aber außerordentlich teuer und unter den heutigen Verhältnissen für Universitätsinstitute kaum noch zu beschaffen. Influenzmaschinen im Gebrauch unpraktisch wegen der schwierigen und besondere Sorgfalt erfordernden Behandlung, außerdem liefern sie für die meisten Untersuchungen zu wenig Strom.

Durch die vorliegende Arbeit sollte daher festgestellt werden, erstens ob man nicht auch bei der Kanalstrahlenmethode mit einer einzigen Gleichstromquelle auskommen kann, zweitens ob man bei beiden Methoden eine Wechselstromquelle und einen Induktor, die in den meisten Instituten vorhanden sind, benutzen kann, und welche besonderen Methoden hierbei anzuwenden sind. Da die gebräuchlichen Spannungsmesser nur den effektiven Mittelwert der Spannung anzeigen, die Spannungskurve aber im allgemeinen keine Sinuskurve sein wird, kann Wechselspannung nur für vergleichende Messungen in Frage kommen. Dieser Nachteil fällt aber für viele Untersuchungen nicht ins Gewicht und ist der Methode der ersten Kathodenschicht ohnedies eigentümlich.

2. Untersuchungen nach der Kanalstrahlenmethode mit einer einzigen Gleichstromquelle.

Eine wesentliche Vereinfachung der zum Arbeiten mit der Kanalstrahlenmethode erforderlichen Apparatur bedeutet

es schon, wenn man dieselbe Gleichstromquelle verwenden kann zum Erzeugen der Entladung und des Feldes, in dem die Strahlen hinter der Kathode verlaufen. Dies wurde auf Vorschlag von Hrn. Prof. Stark mit gutem Erfolg versucht. Man kann die hinter der durchlöcherten Kathode liegende Hilfskathode unmittelbar mit der Anode verbinden. Dann ist also die Spannung zwischen Hilfselektrode und Kathode immer gleich der Entladungsspannung. Bei den Aufnahmen wurde die Hilfselektrode durch einen besonderen Jodkadmiumwiderstand an den positiven Pol der Stromquelle (Dynamo von 3500 Volt und Sammlerbatterie von 900 Volt in Serie) gelegt. Der vorgeschaltete Widerstand hatte den Zweck, Lichtbogenbildung zwischen Hilfselektrode und Kathode zu verhindern. Diese Schaltung sollte bewirken, daß Schwankungen der Entladungsspannung infolge von Gasabgabe aus den noch nicht ganz reinen Elektroden nicht, oder wenigstens nur abgeschwächt, auf das zerlegende Feld sich übertrugen.

Die Feldstärke betrug bei diesen Versuchen, die wie alle in dieser Arbeit beschriebenen mit Wasserstoff gemacht wurden, 14600 Volt/cm. Kathode, Anode und Hilfselektrode der benutzten Röhre waren Kreisscheiben von etwa 5 cm Durchmesser. Kathode und Anode hatten einen Abstand von 7,3 cm, Kathode und Hilfselektrode waren ungefähr 2,5 mm von einander entfernt. Die Dispersion des verwendeten Gitterspektrographen betrug im Mittel $13,3 \text{ \AA/mm}$. Der Spektrograph ist beschrieben in Ann. **48**. S. 195. 1915.

3. Allgemeines über die Untersuchungen mit Stromquellen veränderlicher Spannung.

Bringt man die lichtemittierenden Moleküle oder Ionen in ein Feld, dessen Größe zeitlich veränderlich ist, so wird auch die Zerlegung der emittierten Linien mit der Zeit schwanken, und man hätte auf der photographischen Platte die den verschiedenen Feldern entsprechenden Zerlegungen nebeneinander liegend, d. h. verwaschene Linien, zu erwarten, wenn nicht die im folgenden beschriebenen besonderen Verhältnisse vorlägen: Lenkt man im Vakuum Kathodenstrahlen, die mit einem Induktor erzeugt werden, magnetisch ab, so erhält man, wie Lenard¹⁾ hervorhebt, auf dem Fluoreszenzschirm einen scharf

1) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Abhandl. d. Heidelberger Akad. d. W., math.-naturw. Klasse. 5. Abhandl. S. 24. 1918.

begrenzten, sehr intensiven Fleck, begleitet von einem matten ablenkbareren Schwanz. Diese Tatsache ist so zu deuten:

Da die Charakteristik der Entladungsröhre keine Hysteresis zeigt, entspricht jedem Momentanwert der Entladungsspannung ein ganz bestimmter durch die Gleichstromcharakteristik gegebener Wert der Stromstärke, der im allgemeinen um so größer ist, je höher die Entladungsspannung ist. Die meisten Elektronen und Ionen sind also in den Zeiten der größten Entladungsspannung vorhanden, und dies um so mehr, je steiler die Stromstärke bei großen Spannungen anwächst. Daher hat die Mehrzahl der Elektronen den größten überhaupt vorkommenden Wert der Geschwindigkeit. Übertragen wir diese Erfahrungen auf die Betrachtung des aus dem leuchtenden Spannungsfeld austretenden Lichtes, so ergibt sich, daß bei weitem die größte Lichtintensität zu Zeiten der größten Entladungsspannung ausgesandt wird, und wenn die zerlegende Feldstärke in jedem Augenblick dieser proportional ist, auch zu Zeiten der größten Feldstärke. Um die Verhältnisse möglichst günstig zu gestalten, wird man bemüht sein, die Strom- und Spannungskurve so zu beeinflussen, daß sie möglichst steil ansteigt und abfällt und ein breites Maximum hat, also einem Rechteck möglichst angenähert wird.

Um einen Einblick in die hier vorliegenden Verhältnisse zu bekommen, wurde die Stromkurve durch magnetische Ablenkung des Kathodenstrahles einer Braunschen Röhre untersucht. Zum Auseinanderziehen des auf dem Fluoreszenzschirm entstehenden Lichtbandes diente ein rotierender Spiegel oder auch, um die Kurve photographieren zu können, ein sinusförmig schwankendes magnetisches Querfeld.

4. Notwendigkeit einer Ventilröhre und Konstruktion der benutzten Ventilröhren.

In der Phase, während deren der Strom in umgekehrter Richtung durch die Röhre geht, Kathode und Anode in ihrer Funktion also vertauscht sind, wird aus dem Gebiet, dessen Lichtemission untersucht werden soll, in großer Intensität das Viellinienspektrum des Wasserstoffs ausgesandt. Diese Linien können auf der Platte so stark auftreten, daß sie die zerlegten Balmerlinien störend überdecken. Um diesen Übelstand zu vermeiden, schaltet man zweckmäßig eine Ventilröhre ein. Das hat auch den Vorteil, daß die Erwärmung der Entladungsröhre nicht unnötig groß wird. Dafür kann man

die Belastung in der gewünschten Stromrichtung zugunsten einer kleineren Belichtungsdauer steigern.

Bei den Aufnahmen wurde eine Ventilröhre von Gundelach benutzt, deren Ventilwirkung durch verschieden große Oberflächen der Elektroden erzielt wird. Ihr Gasinhalt konnte regeneriert werden, indem man Entladung durch ein Nebenröhrchen gehen ließ, das mit gasabgebendem Material gefüllt war. Eine wesentliche Eigenschaft dieser Ventilröhre ist die, daß sie in beiden Richtungen Strom hindurchläßt, nur in einer Richtung mehr. Das Verhältnis beider Stromstärken, also die Güte der Ventilwirkung, hängt in hohem Maße vom Vakuum ab.

Es wurden dann noch Versuche mit selbst angefertigten Glühkathoden-Ventilröhren gemacht. Das Charakteristische einer solchen Ventilröhre ist, daß die Stromleitung ohne Beteiligung des Gasinhaltes ausschließlich von den aus dem glühenden Draht austretenden Elektronen übernommen wird. Die Ventilwirkung ist daher vollkommen, da aus der kalten Elektrode keine Elektronen abgegeben werden. 6 cm Wolframdraht von 0,1 oder 0,15 mm Durchmesser wurden zu einer engen Spirale aufgewunden und diese möglichst achsial in einem Zylinder aus Eisenblech von 2 cm Durchmesser als Anode befestigt. Der Abstand zwischen den Elektroden mußte so klein gewählt werden, damit der Gasinhalt sich nicht an der Stromleitung beteiligte, auch bei dem verhältnismäßig schlechten Vakuum, wie es die Gaedesehe rotierende Quecksilberpumpe ohne besondere Vorsichtsmaßregeln liefert. Es konnte sogar die Ventilröhre an derselben Pumpleitung angeschlossen bleiben, durch die der Wasserstoff während der Entladung durchgesaugt wurde.

5. Methode der ersten Kathodenschicht.

Es wurde die in der Veröffentlichung von Stark, Hardtke und Liebert, *Ann. d. Phys.* **56**, S. 569, 1918 beschriebene Entladungsröhre benutzt. Die Versuche wurden mit 50-periodigem Wechselstrom und mit Gleichstrom ausgeführt, der durch einen Quecksilberstrahlunterbrecher etwa 50mal in der Sekunde zerhackt wurde. In beiden Fällen wurde derselbe Funkeninduktor verwandt, dessen Spulen eine Länge von 48 cm hatten, und die Gundelachsche Ventilröhre. In dem Kreis: Induktor, Ventilröhre, Entladungsröhre lag ein Jodkadmiumwiderstand,

Die erste Aufnahme mit Wechselstrom zeigte in großer Intensität das Viellinienspektrum und die unzerlegten Balmerlinien, die zerlegten Balmerlinien verhältnismäßig schwach, aber einigermaßen scharf. Die Betrachtung der Stromkurve lieferte die Erklärung. Sie stieg ziemlich schnell an und fiel ebenso ab, die Stromstärke in umgekehrter Richtung hatte aber auch einen beträchtlichen Wert, die Ventilwirkung war schlecht. Die Bandenlinien und die unzerlegten Balmerlinien entstammen den Zeiten, in denen der auf den Spektrographenspalz abgebildete Raum von positiver Säule erfüllt war. Um die ungewünschte Stromrichtung herabzudrücken, wurde vor die Entladungsröhre eine große Selbstinduktion (Sekundärspule eines kleinen Induktors) und beiden parallel eine Leidener Flasche (0,0083 MF.) geschaltet. Hierdurch wurde die ungewünschte Stromrichtung tatsächlich beseitigt, gleichzeitig aber verlief die eine Hälfte der Stromkurve flacher. Dementsprechend hatten auf einer neuen Aufnahme die Bandenlinien und die unzerlegte Balmerserie nicht mehr die große Intensität, die zerlegten Serienlinien waren aber etwas verwaschen. Bei größerer Härte der Ventilröhre, und damit besserer Ventilwirkung gelang es dann, ohne Selbstinduktion und Kapazität eine Aufnahme zu machen, die bezüglich der Schärfe der Linien und der Reinheit des Spektrums hinter einer Aufnahme mit Gleichstrom um nichts zurückstand, aber fast die dreifache Zerlegung aufwies, wie sie mit 4400 Volt Gleichspannung erzielt werden konnte. Die effektive Entladungsspannung betrug 6000 Volt, die Feldstärke berechnete sich aus der Zerlegung von H_β und H_γ zu 51000 Volt/cm. Normale Schwärzung war für H_β und H_γ in 2 Stunden erreicht.

Zwei Umstände erschwerten das Arbeiten bedeutend. Erstens gab die Einengung der Kathode durch das Quarzrohr der Entladungsröhre eine recht beträchtliche Ventilwirkung in schädlichem Sinne. Besonders bei hohem Vakuum, das für große Feldstärken nötig ist, machte sich dies störend bemerkbar. Durch eine andere Konstruktion der Entladungsröhre mit ebenfalls eingengter Anode kann dieser Übelstand vielleicht beseitigt werden. Zweitens ist es schwer den Härtegrad der Gundelachschen Röhre richtig einzustellen, und unmöglich, ihn konstant zu halten. Durch die Selbstevakuierung ändert sich die Härte, damit die Spannung an der Entladungsröhre und die Kurvenform, also auch die Größe des zerlegenden

Feldes. Noch stärker traten diese Unzuträglichkeiten in die Erscheinung bei unterbrochenem Gleichstrom. Hier ist die Stromkurve außerordentlich spitz, die Maximalspannung bei gleicher Effektivspannung größer. Die Entladung wurde leicht flackernd, indem sie in den Raum unter den die Kathode umgebenden Messingzylinder eintrat, vermutlich während der Phase mit umgekehrter Stromrichtung. Eine Aufnahme zeigte starkes Überwiegen der Bandenlinien. Man konnte die Entladung ruhiger machen, indem man eine Leidener Flasche dem Induktor parallel schaltete. Hierdurch wurde die sehr spitze Stromkurve flacher und breiter. Der Übelstand ließ sich aber nicht so weit beheben, daß einwandfreie Aufnahmen mit zerhacktem Gleichstrom möglich waren. Alle diese Nachteile werden sich mit einer Glühkathodenventilröhre vermeiden lassen, deren Ventilwirkung vollkommen, und über der der Spannungsabfall konstant ist.

Versuche mit der Glühkathodenröhre und der Methode der ersten Kathodenschicht wurden nicht gemacht. Es sei aber an dieser Stelle ein Ergebnis eingeschaltet, das mit der Kanalstrahlenmethode erhalten wurde. Macht man die Induktorspannung sehr groß, begrenzt aber die Stromstärke durch nicht zu starkes Heizen des Glühdrahtes, arbeitet also mit Sättigungsstrom, so bekommt die Stromkurve einen steileren Anstieg und Abfall und ein breites Maximum, wie es erstrebenswert ist. Es konnte leider keine Aufnahme mit der Glühkathodenröhre gemacht werden. Bei längerer Belastung wurde der Glühdraht zur Anode hingezogen und schloß die Röhre kurz. Im übrigen arbeitete die Ventilröhre aber befriedigend, so daß die Anwendung besser konstruierter Röhren guten Erfolg verspricht. Weitere Versuche, auch mit technisch hergestellten Glühkathodenröhren, sind in Aussicht genommen.

6. Die Kanalstrahlenmethode mit veränderlicher Spannung.

Da die hierfür benützten Entladungsröhren keine eigene Ventilwirkung haben, kommt es bei dieser Methode weniger auf eine vollkommene, natürlich aber ebenso auf eine zeitlich konstante Wirkung der Ventilröhre an. Indem man die Hilfselektrode mit der Anode verbindet, kann man gute Aufnahmen sowohl mit Wechselstrom wie mit unterbrochenem Gleichstrom erzielen. Im letzteren Falle war es wieder nötig, zur Beruhigung der Entladung eine Kapazität dem Induktor

parallel zu schalten. Mit Wechselstrom war normale Schwärzung für H_{β} und H_{γ} auf Hauffultrarapidplatten nach zehnstündiger Belichtungsdauer erreicht. (4000 Volt effektiv, 24600 Volt/cm). Mit unterbrochenem Gleichstrom war die Platte nach 9 Stdn. noch unterbelichtet. (4000 Volt eff., 24500 Volt/cm). Die maximale Stromstärke, gemessen mit der Braunschen Röhre, betrug 20–30 MA.

7. Auftreten von Schwingungen.

Es wurde häufig mit der Braunschen Röhre beobachtet, daß sich über die Stromkurve, hauptsächlich in der abzdrosselnden Phase, gedämpfte Schwingungen, etwa von der Frequenz 2000, überlagerten. Die Schwingungen erschienen nur, wenn die Ventilröhre eingeschaltet war, auch dann, wenn die Entladungsröhre kurz geschlossen wurde. Ihre Amplitude und ihre Verteilung über die Stromkurve änderte sich mit dem Zustand der Ventilröhre. Es ist einleuchtend, daß diese Schwingungen die Güte der Aufnahmen beeinträchtigen können, zumal ihre Stromamplitude manchmal hinter der Größe des Gesamtstromes wenig zurückblieb. Nähere Untersuchungen darüber sollen einer späteren Arbeit vorbehalten sein.

8. Zusammenfassung.

1. Bei der Kanalstrahlenmethode kann man mit einer einzigen Gleichstromquelle auskommen, indem man die Hilfs-elektrode mit der Anode verbindet.

2. Sowohl nach der Kanalstrahlenmethode wie nach der Methode der ersten Kathodenschicht kann man mit einer Stromquelle veränderlicher Spannung und einem Induktor Aufnahmen machen, die den Aufnahmen mit Gleichspannung gleichwertig sind.

3. Es wird zweckmäßig eine Ventilröhre eingeschaltet. Mit einer Gundelachsen Gasentladungsröhre konnten zwar gute Ergebnisse erzielt werden, das Arbeiten mit ihr ist aber schwierig. Für den weiteren Ausbau der Methode verspricht die Verwendung von Glühkathodenventilröhren mehr Erfolg.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt. Hrn. Prof. Stark danken wir für die Anregung zu den Versuchen und ihre Förderung.

(Eingegangen 24. Juni 1920.)

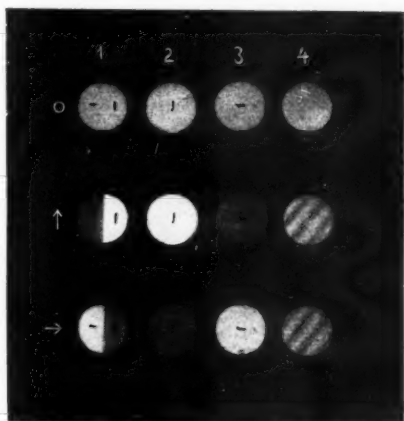


Fig. 1.

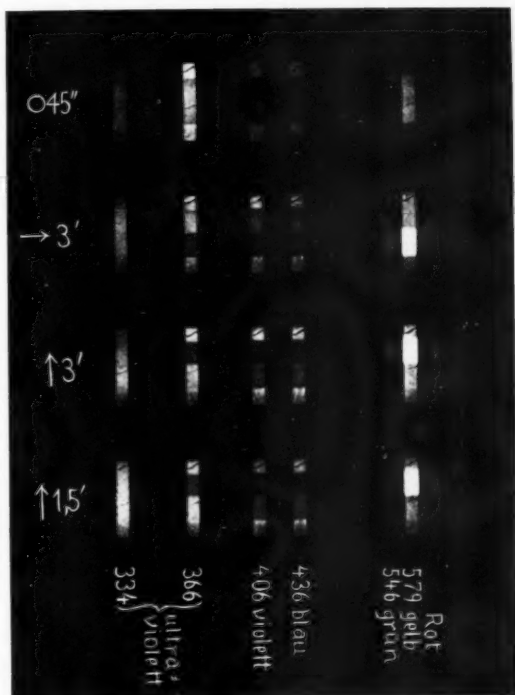


Fig. 8.

F. Weigert.